

# TECHNICKÁ UNIVERZITA V LIBERCI

## Fakulta strojní

Studijní program M2301 – Strojní inženýrství

Strojírenská technologie  
zaměření tváření kovů a plastů

Katedra strojírenské technologie  
Oddělení tváření kovů a plastů

### STUDIE VLIVU TECHNOLOGICKÝCH PARAMETRŮ NA POVRCHOVÉ NAPĚTÍ VÝSTŘIKU Z PC/ABS

### STUDY OF THE INFLUENCE TECHNOLOGICAL PARAMETERS ON THE SURFACE TENSION OF THE PLASTIC PRODUCT MADE OF PC/ABS

Martin Šáral  
KSP - TP - 794

Vedoucí diplomové práce: Ing. Luboš Běhálek - *TU v Liberci*  
Konzultant diplomové práce: Ing. Tomáš Poupa - *TU v Liberci*

#### Rozsah práce a příloh:

Počet stran	71
Počet tabulek	18
Počet obrázků	36
Počet příloh	0

**Datum:** 25.5.2007

# ANOTACE

## TECHNICKÁ UNIVERZITA V LIBERCI

### Fakulta strojní

#### Katedra strojírenské technologie

#### Oddělení tváření kovů a plastů

Studijní program: M2301 – Strojní inženýrství  
Diplomant: Martin Šáral  
Téma práce: Studie vlivu technologických parametrů na povrchové napětí  
výstřiku z PC/ABS

Study of the influence technological parameters on the surface  
tension of the plastic product made of PC/ABS

Číslo DP: KSP - TP - 794  
Vedoucí DP: Ing. Luboš Běhálek - *TU v Liberci*  
Konzultant: Ing. Tomáš Poupa - *TU v Liberci*

#### **Abstrakt:**

Diplomová práce se zabývá vlivem vybraných technologických parametrů vstřikování na povrchové napětí plastových výrobků (vzorků) a dále hodnocením přilnavosti nanesené vrstvy laku, právě v závislosti na zjištěném povrchovém napětí plastu PC/ABS (PULSE A35-105). Povrchové napětí výstřiků je měřeno metodou vyvažování Wilhelmyho destičky v dynamickém provedení a bylo realizováno ve spolupráci s laboratoří Katedry fyzikální chemie na Univerzitě Palackého v Olomouci. Následné hodnocení přilnavosti laku je provedeno pro skupiny vstřikovaných vzorků, u nichž bylo zjištěno největšího rozdílu povrchového napětí. Přilnavost je hodnocena mřížkovou metodou dle normy DIN EN ISO 2409.

#### **Abstract:**

The thesis deals with the influence of the chosen technological parameters of injection on surface tension of plastic products (samples). Further classifications are made of the adhesion layer spreaded varnish, depending on the founded surface tension of the plastic material PC/ABS (PULSE A35 - 105). The Surface tension on plastic products is measured by the Wilhelmy plate method in the dynamic version and was executed in cooperation with the laboratory by the Institute of Physical Chemistry at the University Palacky in Olomouc. A Subsequent classification of varnish adhesion is performed for groups of large samples, in which were detected the biggest difference of surface tension. Adhesive power is rated by the warren grip method according to specification DIN EN ISO 2409.

**Místopřísežné prohlášení:**

Místopřísežně prohlašuji, že jsem diplomovou práci vypracoval samostatně s použitím uvedené literatury.

V Liberci, 25. května 2007

.....  
Martin Šáral  
Vackova 383  
463 12 Liberec 23

## **Poděkování:**

Na tomto místě bych rád poděkoval všem, kteří mě podporovali při zpracování této práce. Hlavní dík patří vedoucímu diplomové práce Ing. Luboši Běhálkovi a konzultantovi Ing. Tomáši Poupovi za jejich odborný dohled a vyčerpávající čas stráveným nad zpracováním diplomové práce. Zvláštní poděkování patří RNDr. Liboru Kvítkovi, CSc. a Ing. Michalu Komárkovi za pomoc i cenné rady při měření.

Také bych rád poděkoval technologickému oddělení ve firmě Cadence Innovation k.s. a v neposlední řadě mému blízkému okolí za podporu během celého studia.

<b>SEZNAM POUŽITÝCH ZKRATEK A SYMBOLŮ .....</b>	<b>7</b>
<b>1 ÚVOD .....</b>	<b>9</b>
<b>2 TEORETICKÁ ČÁST .....</b>	<b>11</b>
2.1 Povrchové jevy .....	11
2.2 Molekulové jevy .....	12
2.2.1 Kapilární jevy .....	12
2.2.2 Adheze .....	16
2.2.3 Koheze .....	17
2.3 Povrchové napětí .....	18
2.4 Způsoby měření kontaktního úhlu mezi kapalinou a pevnou látkou .....	20
2.4.1 Metoda nakloněné desky .....	20
2.4.2 Metoda měření vzestupu kapaliny na svislé desce .....	21
2.4.3 Metoda vyvažování Wilhelmyho destičky .....	22
2.4.4 Metoda obrazové analýzy .....	23
2.5 Metody určení povrchové energie .....	26
2.5.1 Metody určení povrchové energie z úhlu smáčení kapaliny .....	27
2.5.1.1 Zismanova extrapolační metoda .....	27
2.5.1.2 Metoda podle Kaelbleho a spol. ....	28
2.5.1.3 Metoda podle Neumana .....	30
2.5.2 Metoda určení povrchového napětí pomocí etalonových kapalin .....	31
2.6 Zkoušení přilnavosti laku .....	33
2.6.1 Zkouška přilnavosti laku v klimatu s kondenzovanou vodou .....	33
2.6.2 Zkouška přilnavosti laku tryskáním proudem páry .....	35
2.6.3 Zkouška přilnavosti laku mřížkovou metodou .....	36
<b>3 EXPERIMENTÁLNÍ ČÁST .....</b>	<b>38</b>
3.1 Volba materiálu .....	38
3.2 Výroba zkušebních těles .....	39
3.3 Volba prvotních technologických parametrů .....	41
3.4 Měření povrchového napětí .....	44
3.4.1 Metoda obrazové analýzy .....	44
3.4.2 Měření povrchového napětí pomocí etalonových kapalin .....	45
3.4.3 Metoda vyvažování Wilhelmyho destičky .....	48
3.4.3.1 Význam volby kapalin .....	52
3.4.3.2 Stanovení kontaktních úhlů .....	53

3.4.3.3 Stanovení povrchových napětí dle Zismanova .....	54
3.5 Hodnocení přilnavosti laku .....	56
<b>4. VYHODNOCENÍ VÝSLEDKŮ A JEJICH DISKUSE .....</b>	<b>57</b>
4.1 Vyhodnocení povrchového napětí.....	57
4.1.1 Vyhodnocení povrchového napětí v závislosti na vstřikovací rychlosti... ..	58
4.1.2 Vyhodnocení povrchového napětí v závislosti na teplotě formy .....	60
4.1.1 Vyhodnocení povrchového napětí v závislosti na době chlazení.....	62
4.2 Vyhodnocení přilnavosti laku .....	64
<b>5 ZÁVĚR.....</b>	<b>67</b>
<b>6 SEZNAM POUŽITÉ LITERATURY .....</b>	<b>70</b>

## SEZNAM POUŽITÝCH ZKRATEK A SYMBOLŮ

$\gamma$	$[\text{N}\cdot\text{m}^{-1}]$	povrchové napětí
$\gamma_L$	$[\text{N}\cdot\text{m}^{-1}]$	povrchové napětí kapaliny
$\gamma_C$	$[\text{N}\cdot\text{m}^{-1}]$	kritické povrchové napětí dle Zismanova
$\gamma_{LV}$	$[\text{N}\cdot\text{m}^{-1}]$	povrchové napětí na rozhraní fází: kapalina - plyn
$\gamma_{SV}$	$[\text{N}\cdot\text{m}^{-1}]$	povrchové napětí na rozhraní fází: pevná fáze – plyn
$\gamma_{SL}$	$[\text{N}\cdot\text{m}^{-1}]$	povrchové napětí na rozhraní fází: pevná fáze - kapalina
$\theta$	$[\circ]$	Youngův kontaktní úhel smáčení
$\theta^*$	$[\circ]$	úhel smáčení pro reálnou adhezní práci
$\lambda$	$[\circ]$	úhel odtržení
$b$	$[\text{kg}\cdot\text{ms}^{-1}]$	specifická adheze
$\rho_l$	$[\text{kg}\cdot\text{m}^{-3}]$	hustota kapaliny
$\rho$	$[\text{kg}\cdot\text{m}^{-3}]$	hustota prostředí
$g$	$[\text{m}\cdot\text{s}^{-2}]$	gravitační zrychlení
$W_A$	$[\text{J}\cdot\text{m}^{-2}]$	adhezní práce
$W_A^*$	$[\text{J}\cdot\text{m}^{-2}]$	reálná adhezní práce
$\gamma_S^p$	$[\text{N}\cdot\text{m}^{-1}]$	polární složka povrchové energie pevné fáze
$\gamma_L^p$	$[\text{N}\cdot\text{m}^{-1}]$	polární složka povrchové energie kapaliny
$\gamma_S^d$	$[\text{N}\cdot\text{m}^{-1}]$	disperzní složka povrchové energie pevné fáze
$\gamma_L^d$	$[\text{N}\cdot\text{m}^{-1}]$	disperzní složka povrchové energie kapaliny
$\alpha_L$	$[(\text{N}\cdot\text{m}^{-1})^{-1/2}]$	mocninný kořen disperzní složky $\gamma_{LV}$
$\beta_L$	$[(\text{N}\cdot\text{m}^{-1})^{-1/2}]$	mocninný kořen polární složky $\gamma_{LV}$
$\alpha_S$	$[(\text{N}\cdot\text{m}^{-1})^{-1/2}]$	mocninný kořen disperzní složky $\gamma_{SV}$
$\beta_S$	$[(\text{N}\cdot\text{m}^{-1})^{-1/2}]$	mocninný kořen polární složky $\gamma_{SV}$
$W_{SL}$	$[\text{J}\cdot\text{m}^{-2}]$	adhezní práce dle Kaelbleho
$W_{SS}$	$[\text{J}\cdot\text{m}^{-2}]$	kohezní práce párů pevných fází
$W_{LL}$	$[\text{J}\cdot\text{m}^{-2}]$	kohezní práce párů kapalin
$r_m$	$[\text{m}]$	poloměr dosahu molekulových sil
$dF$	$[\text{N}]$	přírůstek síly
$dl$	$[\text{m}]$	přírůstek délky

F	[N]	síla
l	[m]	délka
L	[m]	obvod
V	[m <sup>3</sup> ]	objem
$\Delta\rho$	[kg·m <sup>-3</sup> ]	rozdílné hustoty
$\Phi$	[-]	interakční parametr
$\beta$	[m <sup>4</sup> mJ <sup>-2</sup> ]	univerzální konstanta
MVR	[g·10min <sup>-2</sup> ]	hmotnostní index toku taveniny
T	[°C]	teplota temperačního média
ABS		akrylonitril-butadien-styren
PA		polyamid
PVC		polyvinylchlorid
PC		polykarbonát
PP		polypropylen
PE		polyetylen
PTFE		polytetrafluoretylen
PC/ABS		kopolymer polykarbonátu a akrylonitril-butadien-styrenu



## 1 ÚVOD

Polymerní materiály mají široké využití v mnoha průmyslových oblastech. Jejich užité vlastnosti závisí především na druhu polymeru, aditivech, ale také na způsobu zpracování, technologických parametrech procesu, apod. Kvalitu polymerních dílů určují nejen odpovídající fyzikální, mechanické, tepelné, chemické a další jejich funkční vlastnosti, ale také především jejich povrch a vzhled, který je více než dojem. Povrchové úpravy rozšiřují funkční rozmanitost polymerních dílů, utváří ochranu před životním prostředím a zajišťují zlepšení některých funkčních vlastností výrobku spojených s jeho povrchem (zvýšení chemické odolnosti, elektromagnetické snášenlivosti, povrchové elektrické vodivosti, apod.). V oblasti automobilového průmyslu, jež patří v současnosti mezi dynamicky se rozvíjející odvětví, je řada polymerních výrobků, vyráběných především technologií vstřikování termoplastů, povrchově upravována lakováním. Jedná se o proces, kdy na povrchu plastového dílu je vytvářen tenký organický povlak, který plní ochranou funkci výrobku, ale také mu napomáhá se identifikovat, odlišit, upoutat pozornost a vytvářet trvalé dojmy.

Na lakování polymerních dílů (např. nárazníků interiérových dílů a apod.) se v současné době používají vodové základové laky. Tyto laky jsou výsledkem dlouhodobé snahy o zvýšení bezpečnosti práce snížením obsahu těkavých podílů a sestávají se ze stejných složek jako laky na bázi rozpouštědel, která jsou však z velké části (65%) nahrazena vodou. Voda má oproti ostatním rozpouštědlům zcela odlišné fyzikální vlastnosti. Její molekuly jsou silně polární a jsou vzájemně propojeny sekundární vazbou vodíkových můstků. Z hlediska estetického je u lakovaných dílů důležitá barva, kryvost a lesk nátěrů a z hlediska povrchové ochrany má význam zejména životnost nátěru, která závisí na druhu lakovaného polymeru, na úpravě povrchu a na nátěrové hmotě. Každý díl je třeba zbavit separačních prostředků, které negativně ovlivňují přilnavost laku k povrchu dílu. Potíže s přilnavostí neboli adhezí laků a barev, jsou na plastových dílech všeobecně známy. Důležité je, aby barva a lak velmi dobře smáčely povrch materiálu a po zaschnutí, fyzikální nebo chemickou cestou, vytvořily pevnou povrchovou vrstvu. Podstatou tohoto problému je povrchové napětí látek, které je vytvářeno jejich molekulární a krystalickou strukturou povrchu a jež fyzikálně určuje smáčivost látek. Z tohoto hlediska jsou polymerní materiály před lakováním a barvením povrchově upravovány (krátkým

ožehem, plasmaticky, koronovým výbojem iontů anebo chemicky) tak, aby bylo docíleno smáčivosti, resp. určité hodnoty povrchového napětí. Nepředupravené polyolefiny mají povrchové napětí přibližně  $30 \text{ mN.m}^{-1}$ , naopak dobře předupravené polyolefiny pro potisk by měly mít hodnotu povrchového napětí v rozmezí 38 až  $40 \text{ mN.m}^{-1}$ .

Nevýhodou upravených povrchů je skutečnost, že polymerní materiály mají obecně tendenci k návratu do původního stavu a to nejen z hlediska tvaru, ale také z hlediska hodnoty povrchového napětí. Jednoduše řečeno, povrchové napětí se po úpravě pomalu vrací ke své původní hodnotě. Stupeň předupravení povrchu, resp. smáčivost, lze přitom velmi snadno zjistit jednoduchým nanesením testovacích tekutin na povrch materiálu, jejichž přesnost je udávána v rozmezí  $\pm 1 \text{ mN.m}^{-1}$ .

S ohledem na skutečnost, uvedenou v předcházejícím odstavci, je cílem diplomové práce, která vznikla ve spolupráci s k.s. Cadance Innovation Liberec, ověřit vliv vybraných technologických parametrů procesu vstřikování (teploty formy, rychlosti vstřikování a doby chlazení) na povrchové napětí výstřiku, které by mohlo přispět k zlepšení přilnavosti laků k jeho povrchu a zvýšit tak kvalitu konečného výrobku. Cílem práce není vyčerpávající studie vlivů technologických parametrů na velikost povrchového napětí, ale jde především, na základě dostupných poznatků z provedené rešerše, o prvotní studii povrchového napětí plastů v závislosti na procesních parametrech. Cílem práce je rovněž zhodnocení získaných poznatků, včetně zhodnocení použité metody pro stanovení povrchového napětí na rozhraní pevné fáze a kapaliny, včetně doporučení pro praxi a směřování dalších dílčích etap této problematiky, jež souvisí s aplikačním výzkumem na katedře strojírenské technologie TU v Liberci v oblasti technologií polymerních materiálů podporovaným výzkumným záměrem MŠMT ČR „Optimalizace vlastností strojů v interakci s pracovními procesy a člověkem“ (MSM 4674788501).

## 2 TEORETICKÁ ČÁST

V teoretické části jsou v souvislosti s řešenou problematikou charakterizovány molekulové jevy vznikající působením mezimolekulových sil jednotlivých fází, včetně metod měření povrchového napětí a povrchové energie. Vzhledem k experimentálnímu měření diplomové práce jsou v teoretické části popsány také metody hodnocení přilnavosti laku, jež souvisí s problematikou povrchového napětí lakovaného dílu.

### 2.1 Povrchové jevy [1], [2]

Většina jevů probíhá na fázovém rozhraní, tj. ploše, na které se vlastnosti mění z makromolekulového hlediska skokem, a souvisí s povrchovými jevy. Povrchové jevy mají velký teoretický i praktický význam ve vícefázových soustavách. Fází je označována homogenní část s konstantními fyzikálními a chemickými vlastnostmi, oddělena od okolí rozhraním. Rozlišujeme tři základní fázová rozhraní, jejichž vlastnosti jsou ovlivňovány vlastnostmi stýkajících se fází:

- kapalina – pára (LV)
- pevná látka – pára (SV)
- pevná látka – kapalina (SL)

Povrchové napětí vzniká tím, že molekuly na povrchu kapaliny jsou z jedné strany obklopeny molekulami plynu nebo částicemi pevných látek a z druhé strany molekulami kapaliny. Metimolekulové síly na obou stranách kapaliny a jiné látky jsou obvykle různě veliké a proto síly působící na molekulu v povrchové vrstvě kapaliny nebudou shodné se silami, které působí na molekulu uvnitř kapaliny. Povrchové napětí (mezifázové napětí) je definováno jako tečná síla, působící v rovině kapaliny vždy takovým směrem, že klade odpor všem silám snažícím se zvětšit plochu povrchu a působí ve směru povrchu na jednotku délky. S teplotou vždy klesá a při kritické teplotě dané látky je nulové. Tento pokles závisí přitom na povaze stýkajících se fází a pro mnoho látek se blíží hodnotě  $0,1 \text{ mN}\cdot\text{m}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$ .

Vzájemnými mezimolekulovými silami mezi molekulami kapaliny a silami mezi molekulami této kapaliny a pevného tělesa nebo také plynu či jiné kapaliny, dochází ke vzniku kapilárních jevů, jejichž příčinou je působení kohezních a adhezních sil.

## 2.2 Molekulové jevy

Molekulové jevy vznikají působením mezimolekulových sil a patří mezi ně koheze, adheze, povrchové napětí, kapilární jevy a adsorpce.

### 2.2.1 Kapilární jevy [3], [4], [5], [6], [7], [8], [9]

Kapilární děje mohou být definovány jako děje, kdy je povrch kapaliny v místech, kde přichází do styku s pevnou látkou, zvedán nebo stlačován v závislosti na relativních vazbách molekul kapaliny a na vazbách molekul kapaliny k molekulám pevné látky. Je zřejmé, že k určení kapilárního systému musí být vyšetřovány následující základní aspekty systému:

- a) Povrchové a objemové charakteristiky kapaliny, které jsou obvykle popisovány povrchovým napětím, viskozitou, dosahem molekulových sil, hustotou atd.
- b) Mezipovrchové vlastnosti na okrajích nebo v kontaktech pevné látky, kapaliny a vzduchu, které tvoří součást systému.. Základní vlastností tohoto kontaktu je povrchová energie a smáčecí úhel.
- c) Adhezní síly, které existují mezi molekulami kapaliny a pevné látky a kohezní síly, které existují mezi molekulami kapaliny.

### Smáčivost

Smáčivost je vlastnost kapaliny přilnout k povrchu některých pevných látek a je projevem adhezních sil při styku kapaliny s pevnou látkou. Velikost adhezních sil, které působí na vybranou molekulu v povrchové vrstvě kapaliny a molekulami povrchové vrstvy pevné látky, je větší než velikost kohezních sil mezi vybranou molekulou v povrchové vrstvě kapaliny a molekulami téže kapaliny. Smáčení je charakterizováno jako schopnost kapaliny se rozprostírat se na povrchu pevné látky vlivem kapilárních sil. Je ovlivněno řadou faktorů:

- povrchovou energií kapaliny a pevné látky
- mezipovrchovou energií na rozhraní kapaliny a pevné látky
- adhezí
- fyzikálně – chemickým charakterem povrchu pevné látky (velikostí povrchu, drsností povrchu, čistotou povrchu, chemickým složení, atd.)
- fyzikálně – chemickým charakterem kapaliny
- teplotou

Smáčení, tak jako rozestírání, je důležité v řadě prakticky významných pochodů. Jako je např. příprava vodovzdorných povrchů, příprava ochranných povrchových vrstev, apod. Tyto jevy umožňuje pochopit právě studium mezifázových vlastností a na základě získaných poznatků lze pak ovlivnit vlastnosti fázového rozhraní, aby uvedené pochody probíhaly žadaným způsobem. V procesech smáčení dochází k ustanovení energetické rovnováhy mezi kapalinou, povrchem pevné látky a vzduchem a tato rovnováha na rozhraní tří fází je popsána Youngovou rovnicí. Při smáčení dochází k migraci kapaliny po povrchu pevné látky až k dosažení termodynamické rovnováhy. Smáčivost závisí na povrchovém napětí kapaliny, které se stoupající teplotou klesá a dále pak na tvaru mikronerovnosti povrchu. Smáčet povrch budou kapaliny, které mají podobné povrchové vlastnosti a záviset bude také na vzájemném poměru mezifázových energií (viz obr. 2.1). Při smáčení povrchu tuhé látky kapalinou se veškerá mezifázové energie uvolňuje ve formě tepla a smáčecí teplo je rovno změně entalpie při smáčení. Čím větší je absolutní hodnota skučivého tepla, vztaženého na jednotku plochy povrchu, tím větší je afinita kapaliny k tuhému povrchu. Snížením povrchového napětí kapaliny a docílení příznivějšího smáčení povrchu lze rovněž povrchově aktivními látkami (emulgátory, flotační přísady, apod.).

### **Smáčecí charakteristiky povrchu**

Smáčecí charakteristiky jsou obvykle vyjadřovány pomocí smáčecího (kontaktního) úhlu. Je to veličina, která má původ v mezimolekulárních interakci ve fázích a jedná se o úhel, který svírají rozhraní kapaliny a vzduchu nebo rozhraní dvou kapalin nebo kapaliny se stěnou pevného tělesa. Velikost smáčecího úhlu je ovlivněna hodnotou povrchového napětí kapaliny na rozhraní fází, čistotou povrchu, probíhajícími chemickými reakcemi a dalšími chemickými i fyzikálními jevy. Každá rýha na povrchu působit jako kapilára, v níž kapalina stoupá (je-li  $\theta$  ostrý) nebo klesá (je-li  $\theta$  tupý). Drsný povrch je tedy lépe smáčen dobře smáčející kapalinami než povrch hladký.

Problematiku chování kapaliny na pevné destičce zkoumal Thomas Young (1805) a teorií, že se jedná o tří-fázové rozhraní, potvrdil termodynamickými zákony i Yosiah Williard Gibbs. Je známo, že chování kapaliny na pevné fázi je charakterizováno pomocí třech mezifázových rozhraní a jejich energiemi. Young

vzájemnou interakci všech mezifázových energií popsal rovnicí (2.1), která se nazývá Youngova rovnice.

$$\gamma_{LV} \cos \theta = \gamma_{SV} - \gamma_{SL} \quad (2.1)$$

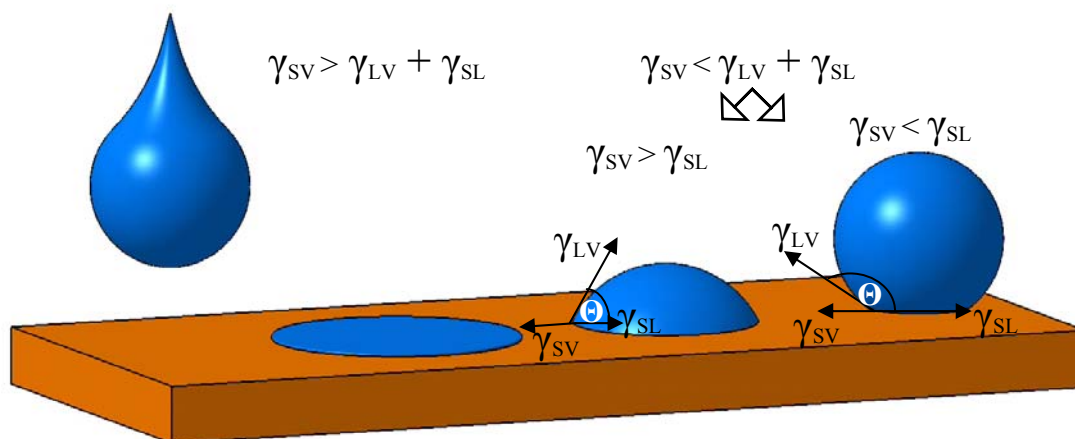
kde  $\gamma_{LV}$  je energie [ $\text{J}\cdot\text{m}^{-2}$ ] na rozhraní kapalina – vzduch,  $\gamma_{SV}$  je energie na rozhraní pevná fáze – vzduch [ $\text{J}\cdot\text{m}^{-2}$ ],  $\gamma_{SL}$  je energie na rozhraní pevná fáze – kapalina [ $\text{J}\cdot\text{m}^{-2}$ ] a  $\theta$  je Youngův kontaktní úhel, který vzniká v myšlené tečně, procházející bodu dotyku mezi kapalinou a pevnou fází (viz obr. 2.1). Je zřejmé, že Youngův kontaktní úhel  $\theta$  zcela přesně neodpovídá kontaktním úhlům, které se měří v praxi. Příčin je hned několik, mezi něž patří předpoklad ideálního hladkého homogenního povrchu, který se chová inertně vůči kapalině i jejímu složení. Nesmí docházet k žádným chemickým reakcím, změně či rozkladu obou z fází, bobtnání atd. I pečlivě připravené reálné povrchy mohou být zcela jiné, drsné a chemický homogenní. Oba tyto vlivy bývají brány v úvahu a často je Youngova rovnice (2.1) modifikována empirickými koeficienty. Drsnost povrchu je korigována koeficientem  $\beta > 1$ , neboť reálný povrch je větší než rovinný ideální povrch (viz rovnice 2.2), do něhož se promítá energie  $\gamma_{LV}$ . Hodnotu koeficientu  $\beta$  je možno zjistit porovnáním hodnot  $\cos \theta$  naměřených na drsném a hladkém povrchu:

$$\beta \cdot \gamma_{LV} \cos \theta = \gamma_{SV} - \gamma_{SL} \quad (2.2)$$

Obdobně lze empirickými koeficienty korigovat chemickou heterogenitu (viz rovnice 2.3). Jsou-li například dvě chemicky rozdílné složky, zastoupené povrchovými zlomky  $\varphi_1$  a  $\varphi_2$  ( $\varphi_1 + \varphi_2 = 1$ ), pak pro drsný povrch platí:

$$\beta \cdot \gamma_{LV} \cos \theta = \varphi_1 (\gamma_{S_1V} - \gamma_{S_1L}) + \varphi_2 (\gamma_{S_2V} - \gamma_{S_2L}) \quad (2.3)$$

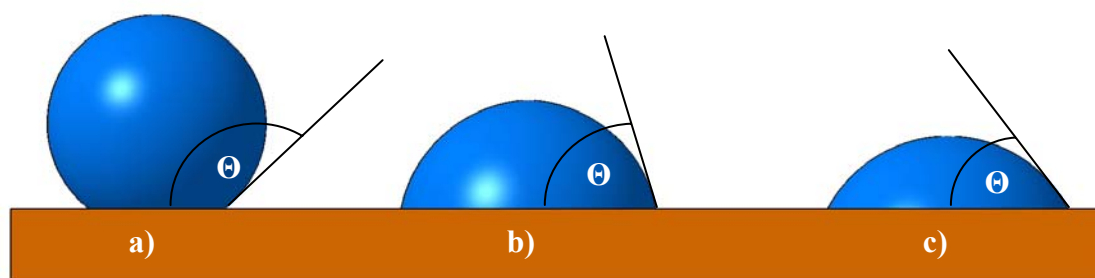
Pokud je smáčecí úhel menší než  $90^\circ$  a zároveň větší než  $0^\circ$  (ostrý) dochází ke smáčení a tuhý povrch je lyofilní, jestliže je větší než-li  $90^\circ$  a zároveň menší než  $180^\circ$  (tupý), povrch se nesmáčí a tuhý povrch je lyofobní. Tatáž kapalina může být vzhledem k povrchu určité látky smáčející a vzhledem k povrchu jiné látky nesmáčející kapalinou. Podle Youngovi rovnice (2.1) je teoreticky možné dosáhnout kontaktního úhlu  $180^\circ$ . To by znamenalo, že povrch se absolutně nesmáčí, avšak ve skutečnosti neexistuje takový systém, kde by existovala taková interakce. Obdobně, pokud by kontaktní úhel byl roven nule, došlo by k dokonalému smáčení. Možnosti chování kapalin v závislosti na mezifázových energiích lze vidět na obr. 2.1.



Obr. 2.1: Tři možnosti chování kapaliny na pevném tělese

Na obr. 2.1 dochází v prvním případě k dokonalému smáčení. Je to případ, kdy povrchová energie kapaliny je menší, než povrchová energie pevné látky. Tvoří se film, tvořený kapalinou, rozprostírající se po povrchu podložky. Naopak, je-li povrchová energie kapaliny větší, než pevné látky, pak kapalina vytvoří tvar, který je charakterizován smáčecím úhlem  $\theta$ . V těchto případech nanesená slabá vrstva kapaliny (např. lak, barva apod.) nevytvoří film (jedná-li se o malé množství kapaliny), nýbrž v důsledku kohezních sil, se trhá a vznikají kapičky.

Do jaké míry dochází ke smáčení pevného povrchu kapalinou, se posuzuje tedy podle velikosti smáčecího úhlu  $\theta$ , resp. mezifázovými energiemi. Příklady smáčecích úhlů jsou znázorněny na obr. 2.2.



Obr. 2.2: Druhy smáčecích úhlů

- a) špatné smáčení
- b) dobré smáčení – hladký povrch
- c) dobré smáčení – drsný povrch

### 2.2.2 Adheze [10], [11], [12]

Adheze neboli přilnavost je definována jako soubor povrchových sil, kterými se navzájem poutají částice různých látek. Adhezi například označujeme působení kapalně a pevné fáze na jejich fázovém rozhraní. Podmínky smáčení plochých povrchů závisí na adhezi kapaliny k pevnému povrchu. Adhezi soustavy většinou určuje práce potřebná k odtržení kapalně vrstvy od pevného povrchu. Při odtrhávání se uplatňují převážně kohezní síly na úkor zmenšujících se sil adhezních.

Při vzájemném působení kapaliny a pevné látky nastávají dva případy:

- a) adheze kapky
- b) adheze souvisle vrstvy kapaliny

V prvním případě jde o adhezi vzájemně oddělených kapek. Sledují se zde podmínky smáčení (smáčecí úhel, plošná náročnost kapky na pevném povrchu). V druhém případě jde o oddělování souvislých vrstev kapaliny od pevné fáze ve statických či dynamických podmínkách. Veličiny, které se zde sledují jsou specifická adheze  $b$  a úhel odtržení vrstvy  $\lambda$ , při kterém se homogenní vrstva kapaliny na rovném povrchu rozruší. Vztah mezi těmito veličinami znázorňuje rovnice (2.4).

$$b = \frac{3}{4} r (\rho_1 - \rho) g \cdot \sin \lambda \quad (2.4)$$

kde  $\rho_1$  je hustota kapaliny [ $\text{kg} \cdot \text{m}^{-3}$ ],  $\rho$  je hustota prostředí [ $\text{kg} \cdot \text{m}^{-3}$ ] a  $g$  je gravitační zrychlení [ $\text{m} \cdot \text{s}^{-2}$ ]. Specifická adheze závisí na rozměru částecek kapalně fáze a na vlastnostech adsorbované vrstvy na fázovém rozhraní.

Adhezní práce kapaliny závisí na fázovém rozhraní s pevným povrchem a je dána rozdílem mezi ( $\gamma_{LV} + \gamma_{SV}$ ) a mezifázovým napětím  $\gamma_{SL}$ . Adhezní práce je tak definována vztahem (2.5):

$$W_A = \gamma_{LV} (1 + \cos \theta) \quad (2.5)$$

kde  $\gamma_{LV}$  je mezipovrchové napětí kapalina – vzduch [ $\text{N} \cdot \text{m}^{-1}$ ] a  $\theta$  je kontaktní úhel [ $^\circ$ ]. Za předpokladu, že se povrch úplně smáčí, lze rovnici pro maximální adhezní práci psát ve tvaru (2.6):

$$W_A^{\max} = 2\gamma_{LV} \quad (2.6)$$



kdy adhezní práce je rovna dvojnásobku kritického povrchového napětí  $\gamma_C$  [ $\text{N}\cdot\text{m}^{-1}$ ], které přísluší úplnému roztečení kapaliny na pevném povrchu (při  $\theta=0$  a  $\cos \theta=1$ ).

Vztah pro výpočet maximální adheze byl odvozen na základě podmínky, že stýkající se fáze jsou v plynném prostředí, které neobsahuje páry kapalin. Ve skutečnosti ovšem jsou povrchy obklopené nasycenými parami kapalných látek, jež se mohou adsorbovat na pevném povrchu a mohou ovlivňovat výsledné hodnoty. Adhezní práce na takovém povrchu se označuje jako reálná adhezní práce  $W_A^*$  a je vyjádřena pomocí rovnice (2.7):

$$W_A^* = \gamma_{SV}^* - \gamma_{LV} - \gamma_{SL} \quad (2.7)$$

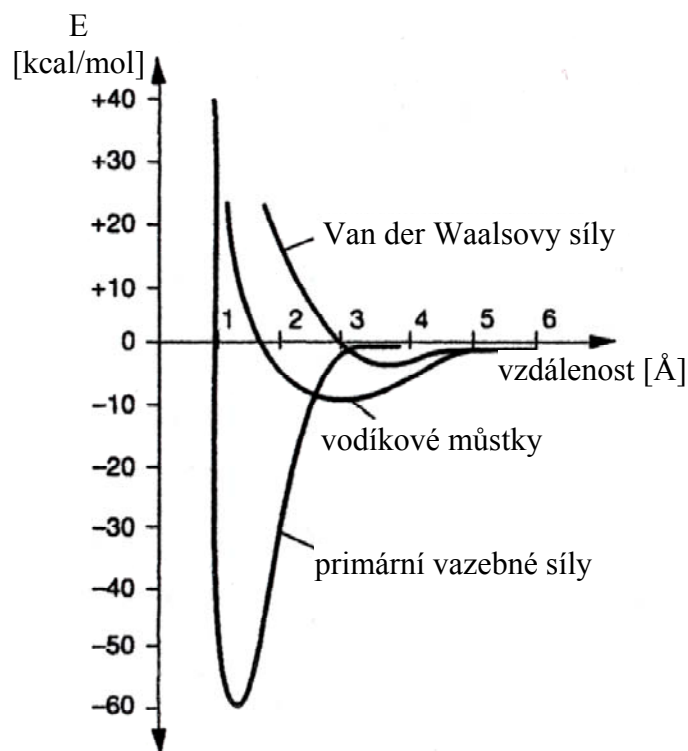
kde  $\gamma_{SV}$  je povrchové napětí reálného povrchu [ $\text{N}\cdot\text{m}^{-1}$ ]. Jestliže se úhel smáčení označí  $\theta^*$  [ $^\circ$ ], pak pro adhezní práci platí vztah (2.8):

$$W_A^* = \gamma_{LV} (1 + \cos \theta^*) \quad (2.8)$$

Veličiny  $\gamma_{LV}$  a  $\theta^*$  závisí na teplotě, relativní vlhkosti a vnějším tlaku.

### 2.2.3 Koheze [8], [10]

Koheze, též soudržnost, je jev vznikající působením přitažlivých sil mezi částicemi dané látky, tj. mezi atomy, ionty a molekulami. Přitažlivé síly mají původ v tom, že polohy elektronů v jedné molekule jsou vždy v určitém vztahu k polohám elektronů ve druhé molekule. Výsledkem je vždy vzájemná elektrická přitažlivost. Síly vzájemně působící mezi atomy a molekulami se obvykle dělí na primární vazebné síly pohybující se mezi  $10 \div 100$  nebo i více  $\text{kcal}\cdot\text{mol}^{-1}$  a na slabé sekundární vazebné či Lifshitz-Van der Waalsovy síly, velikosti 2-4  $\text{kcal/mol}$ . Keesonovy dipólové síly, Debyedy indukované síly a Lonodonovy síly disperzní) a vodíkový můstek.



Obr 2.3: Křivky závislosti vazebné energie  $E[\text{kcal}\cdot\text{mol}^{-1}]$  na vzdálenosti částic  $l[\text{Å}]$

Z obr. 2.3 je patrné, že přitažlivé síly mezi molekulami se zmenšují se vzájemnou vzdáleností molekul a to tak, že nepřímo úměrně její sedmé mocnině.

Pro studovanou problematiku jsou podstatné slabší sekundární síly a vodíkové můstky o disociační energii 5 kcal a rozsahu působení kolem  $2,8 \cdot 10^{-8}$  cm a slabší Van der Waalsovy síly o disociační energii 2 kcal a vzdálenosti, na kterou působí  $4 \cdot 10^{-8}$  cm. Velikost mezimolekulárních sil často vyjadřujeme kohezní energií, která charakterizuje energii potřebnou na oddálení molekul látky.

### 2.3 Povrchové napětí [1], [3]

Povrchové jevy jsou popisovány pomocí fyzikálních veličin, tj. pomocí povrchového napětí, molekulového a kapilárního tlaku.

#### Povrchová vrstva kapaliny

Volný povrch kapaliny se chová stejně jako tenká pružná blána, což je způsobeno vzájemným silovým působením molekul. Kolem každé molekuly je silové pole, které vzniká v důsledku sekundárních sil. Sféra molekulárního působení je pak sférická oblast o poloměru  $r_m$  rovném dosahu sekundárních sil. V poloměru  $r_m$  je velikost tohoto silového působení ještě patrna. V případě, že je celé kulové silové

pole dané molekuly uvnitř kapaliny, je výslednice přitažlivých sil, kterými ostatní molekuly v kapalině působí na danou molekulu, nulová. Tento jev závisí na viskozitě kapaliny. Jiná situace nastane, jestliže vzdálenost molekuly od volného povrchu kapaliny je menší nežli  $r_m$ . Molekuly plynu působící na danou molekulu již nevyvolávají přitažlivou sílu jako molekuly kapaliny, a proto výslednice sil působí ve směru kolmém k povrchu kapaliny. Vrstva molekul, jejichž vzdálenost od povrchu je menší než poloměr jejich sfér, se nazývá povrchová vrstva kapalin. Na každou molekulu ležící v povrchové vrstvě kapaliny působí sousední molekuly výslednou přitažlivou silou, která směřuje dovnitř kapaliny a je kolmá na volný povrch. Při posunutí molekuly z vnitřku kapaliny do povrchové vrstvy, je nutno vykonat práci k překonání kohezních sil. Tento přírůstek energie se nazývá povrchová energie. Je to část potenciální energie, o kterou je zvýšena hodnota potenciální energie molekul uvnitř kapaliny oproti molekulám v povrchové vrstvě.

Povrchová vrstva kapaliny, která tvoří rozhraní mezi dvěma různými fázemi, kde soustava již není homogenní a odlišuje se svými vlastnostmi od obou fází, má za následek snahu stáhnout povrch kapaliny i kapalinu samotnou, tak aby měla co nejmenší plochu a tím energii. Kdyby na kapalinu nepůsobila žádná vnější síla, měla by kulový tvar, protože koule má nejmenší možný povrch ze všech těles o stejném objemu, a tím i energii. Kapalina v povrchové vrstvě tvoří mezifázi, která má větší energii než kapalina samotná. Tuto hypotézu poprvé potvrdil Thomas Young v roce 1805.

### **Povrchové napětí**

Povrchové napětí kapaliny  $\gamma$  [ $\text{N}\cdot\text{m}^{-1}$ ] na fázovém rozhraní působí v rovině kapaliny vždy takovým směrem, že klade odpor proti všem silám snažícím se zvětšit plochu povrchu kapaliny. Je definováno vztahem (2.9), jako podíl elementární síly  $dF$  [N] a délky myšleného elementárního řezu povrchu kapaliny v rovině tečné k povrchu ve vyšetřovaném místě  $dl$  [m]. Tento vztah však pouze platí při konstantní teplotě, tak jak již bylo uvedeno v kap. 2.1.

$$\gamma = \frac{dF}{dl}(T) \quad (2.9)$$

Povrchové napětí závisí na kapalině, látce nad volným povrchem a teplotě kapaliny (s rostoucí teplotou klesá). Při tzv. kritické teplotě dané látky je nulové.

### Povrchová energie

Povrchová energie je část potenciální energie, kterou mají molekuly v povrchové vrstvě kapaliny navíc, ve srovnání s potenciální energií těchž molekul, než by měly uvnitř kapaliny. Plošná hustota povrchové energie je definována jako energie vztahovaná na plochu [ $\text{J}\cdot\text{m}^{-2}$ ] a rozměrově i číselně se shoduje s povrchovým napětím [ $\text{N}\cdot\text{m}^{-1}$ ].

### Povrchová síla

Její působíště je v čáře dotyku mezi povrchovou blánou kapaliny a pevné látky. Definována je vztahem (2.10):

$$F = \gamma \cdot l \quad (2.10)$$

kde  $\gamma$  je povrchové napětí kapaliny [ $\text{N}\cdot\text{m}^{-1}$ ] a  $l$  [m] je délka čáry dotyku povrchové vrstvy kapaliny a povrchu tělesa z pevné látky. Povrchová síla má vždy stejný směr jako povrchové napětí, tedy směr tečny k povrchu kapaliny.

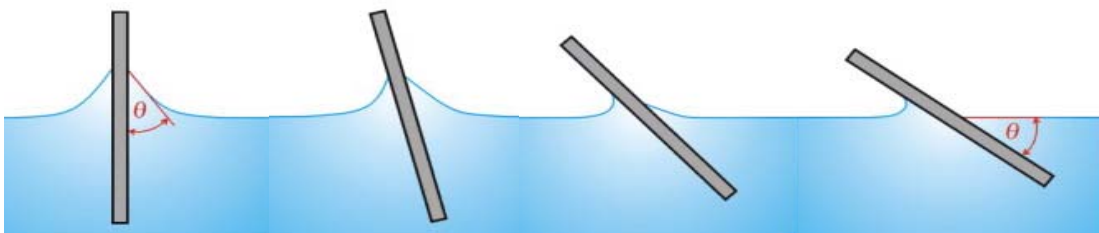
## 2.4 Způsoby měření kontaktního úhlu mezi kapalinou a pevnou látkou [13]

Povrchové a mezifázové napětí lze měřit mnoha metodami, avšak pouze několik z nich lze použít pro měření pevných povrchů. Mezi tyto metody patří:

- metoda nakloněné desky
- metoda měření vzestupu kapaliny na svislé desce
- metoda vyvažování Wilhelmyho destičky
- analýza profilu kapek

### 2.4.1 Metoda nakloněné desky [12], [13]

K zjištění úhlu smáčení  $\theta$  pomocí metody nakloněné desky je potřeba větší množství kapaliny. Uspořádání experimentu je znázorněno na obr. 2.4. Deska připevněná k držáku otočnému držáku je smáčena kapalinou, při naklonění desky ponořené do kapaliny o vhodný úhel  $\theta$ , zmizí z jedné strany kapalinový meniskus (zakřivený povrch kapaliny) vzhlínající se po desce. Úhel  $\theta$  je sevřen deskou a hladinou kapaliny. Tento úhel je úhlem smáčení. Zakřivení fázového rozhraní může

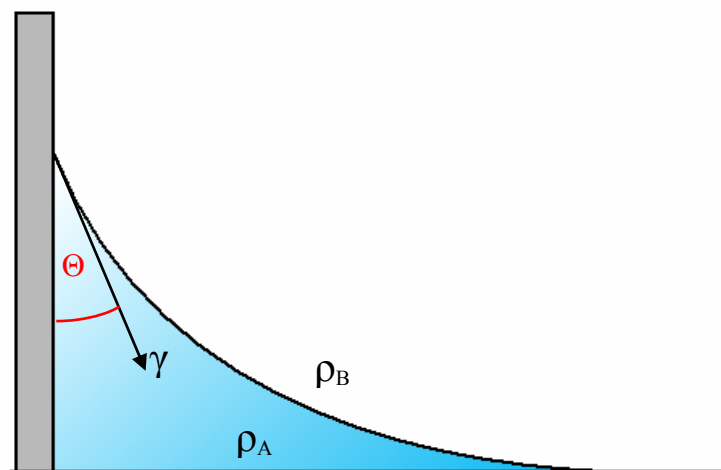


Obr. 2.4: Zjištění úhlu smáčení metodou nakloněné desky

mít obecný tvar, kulovitý, válcovitý nebo sedlovitý tvar v závislosti na tzv. křivosti, která je svázána s poloměrem kružnice opsané povrchu a jejíž střed leží na normále k danému místu.

#### 2.4.2 Metoda měření vzestupu kapaliny na svislé desce [13]

Metoda je založena na měření rozdílu výšky hladiny kapaliny a menisku, do níž vystoupí na svislém povrchu destičky, jež je ponořena do kapaliny (viz obr. 2.5). Ta může být použita ke stanovení hodnoty povrchového napětí za předpokladu, že je známa hodnota úhlu smáčení, popř. je-li úhel nulový. Nebo naopak, je-li hodnota povrchového známa, je možno touto metodou měřit úhel smáčení. Přesnost metody závisí především na přesnosti určení výšky menisku. K tomu je používáno katetometru, který dovoluje stanovit rozdíl výšek s přesností až na 0,003 mm.



Obr. 2.5: Princip měření vzestupu hladiny kapaliny na svislé desce

Metoda je zvláště vhodná pro měření kontaktního úhlu jako funkce rychlosti vzájemného pohybu destičky a kapaliny.

### 2.4.3 Metoda vyvažování Wilhelmyho destičky [13], [14]

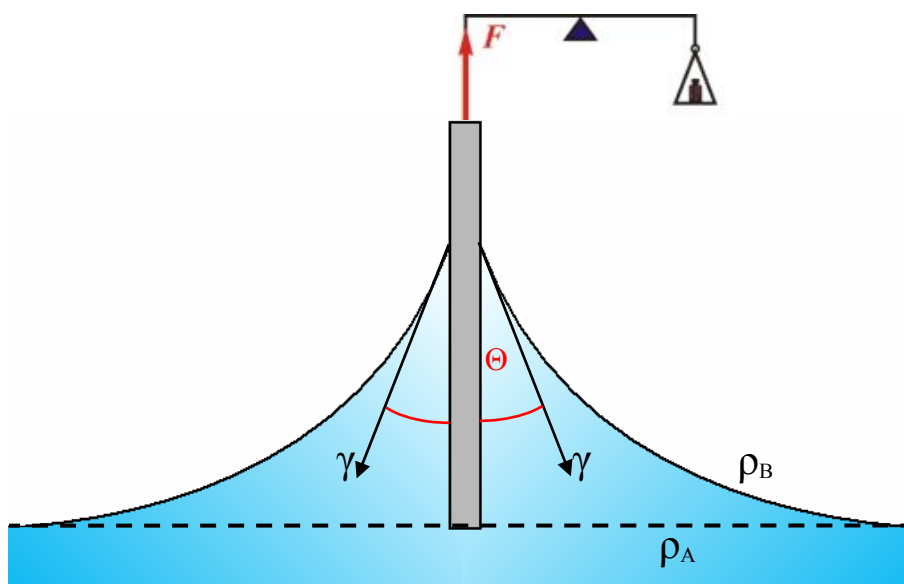
Pro tuto metodu jsou nutné váhy s vysokou citlivostí, protože princip této metody (viz obr. 2.6) je založen na vyvažování destičky vnořené do kapaliny. Pro tenkou destičku, která se neponořuje do velké hloubky, se objem kapaliny vytlačené destičkou zanedbává. Pro rovnovážný stav pak platí rovnice (2.11) mezi silou  $F$  a úhlem smáčení  $\theta$ :

$$F = L \cdot \gamma \cdot \cos \theta \quad (2.11)$$

v opačném případě rovnice (2.12):

$$F = L \cdot \gamma \cdot \cos \theta - V \cdot \Delta \rho \cdot g \quad (2.12)$$

kde  $L$  je obvod destičky [m],  $V$  je destičkou vytlačený objem kapaliny [ $\text{m}^3$ ],  $\Delta \rho$  je rozdíl hustoty obou tekutin [ $\text{kg} \cdot \text{m}^{-3}$ ],  $g$  je tíhové zrychlení [ $\text{m} \cdot \text{s}^{-2}$ ] a  $\gamma$  je povrchové napětí [ $\text{mN} \cdot \text{m}^{-1}$ ].



Obr. 2.6: Princip metody vyvažování Wilhelmyho destičky

Použití této metody je obdobné jako u metody měření vzestupu kapaliny na svislé desce (viz kap. 2.4.2) a je vhodná pro:

- měření povrchového napětí, je-li známa hodnota úhlu smáčení. Výhodné je, aby povrch použité destičky byl dokonale smáčen měřenou kapalinou, tedy hodnota smáčecího je  $\theta=0^\circ$

- měření úhlu smáčení mezi tuhou, kapalnou a plynnou fází i mezi tuhou a dvěma kapalnými fázemi. Při stanovení úhlu smáčení na postupujícím rozhraní se destička pomalu přibližuje k hladině kapaliny tak, aby nastal kontakt hladiny se spodním okrajem destičky. Při stanovení úhlu smáčení na ustupujícím rozhraní je postup opačný. Nejprve se destička ponoří do určité hloubky a pak opět zvedne do počáteční polohy.

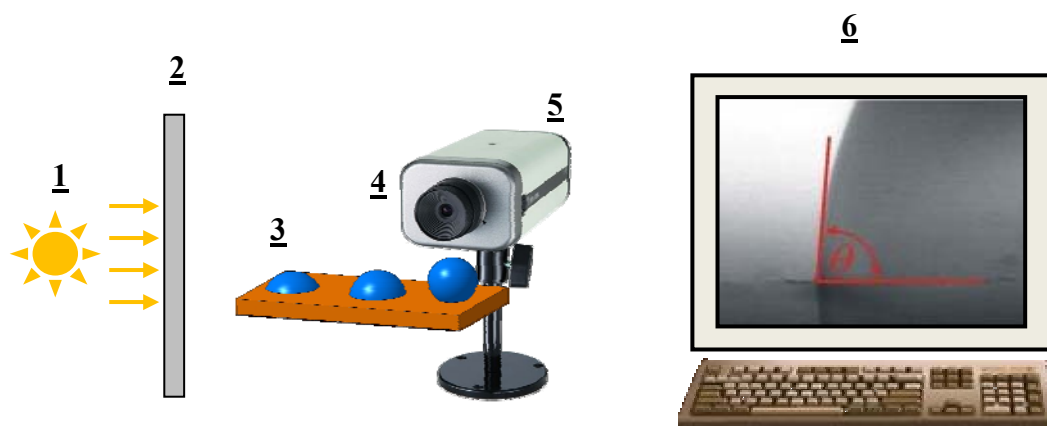
Použití Wilhelmyho metody má však také několik omezení. Nelze použít destičky libovolných rozměrů. Hlavně obvod destičky musí být konstantní po celé její výšce. Povrch musí být homogenní. Problém může činit volba kapaliny vzhledem k materiálu měřené destičky. Může docházet k bobtnání destičky při časově náročném měření, leptání, či jiném napadání materiálu a tím k znehodnocování povrchu destičky i kapaliny.

#### 2.4.4 Metoda obrazové analýzy [12], [15], [16]

Princip této metody je jednoduchý. Je založen na přímém pozorování kapičky roztoku, která se rozprostírá po povrchu pevného tělesa. Pro změření povrchového napětí je potřeba nanést malé množství kapaliny o známém povrchovém napětí a úhel smáčení  $\theta$  mezi kapkou a rovinnou podložkou se určí:

- a) na stínítku jako úhel mezi podložkou a tečnou k obrysu kapky vedenou v bodě dotyku hranice kapky a podložky
- b) profil kapky snímáný digitální kamerou a úhel smáčení vyhodnotit počítačem pomocí obrazové analýzy.

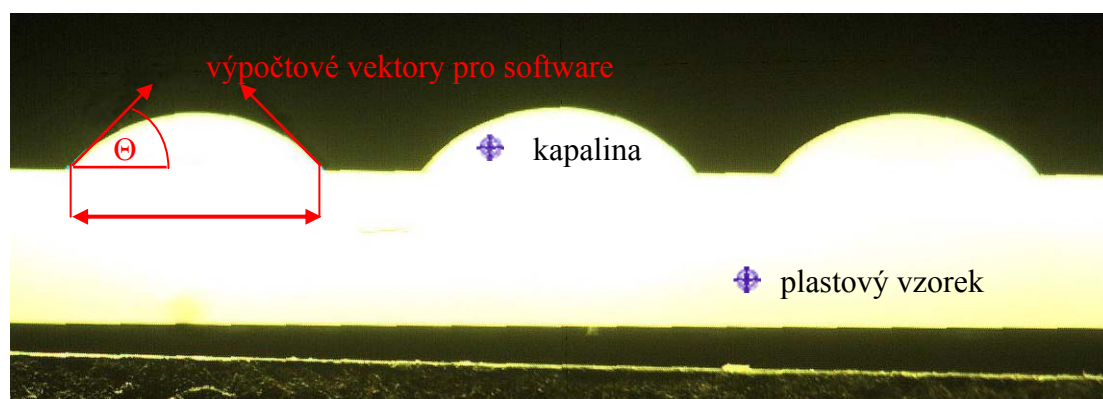
V současnosti se v převážné většině používá obrazové analýzy s využitím PC. Uspořádání experimentu umožňujícího zjišťovat úhel smáčení pomocí obrazové analýzy je naznačeno na obr. 2.7. Na vzorek s kapičkou kapaliny, který leží na polohovatelném stolku, dopadají paprsky světla ze zdroje světla. Optikou zvětšený obraz je digitálně zpracován kamerou a vyhodnocen pomocí příslušného softwaru.



Obr. 2.7: Schéma zařízení pro obrazovou analýzu

- 1) zdroj světla, 2) difuzér, 3) pozorovaný objekt, 4) optika,  
5) videokamera, 6) PC + software

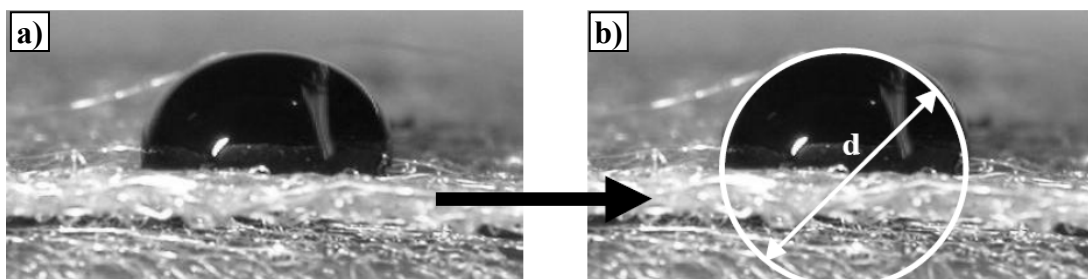
Každý profil kapiček je přiblížen a vyfocen digitální kamerou v 5ti násobném přiblížení. V PC pomocí software LUCIA G je možné odměřit kontaktní úhel proložením příslušných vektorů. První vektor prochází hranou dotyku mezi kapalinou a destičkou a druhý je tečnou k obrysu kapky vedenou v bodě dotyku hranice kapky a destičky (viz obr. 2.8).



Obr. 2.8: Zvětšený profil tří přilehlých kapiček kapaliny na plastové destičce

Další z možností jak zjistit úhel smáčení je odvození úhlu tečny kulové úseče. Malé množství smáčeující se kapky na podložce odpovídá kulové úseči o průměru  $d$ , (viz obr. 2.9).

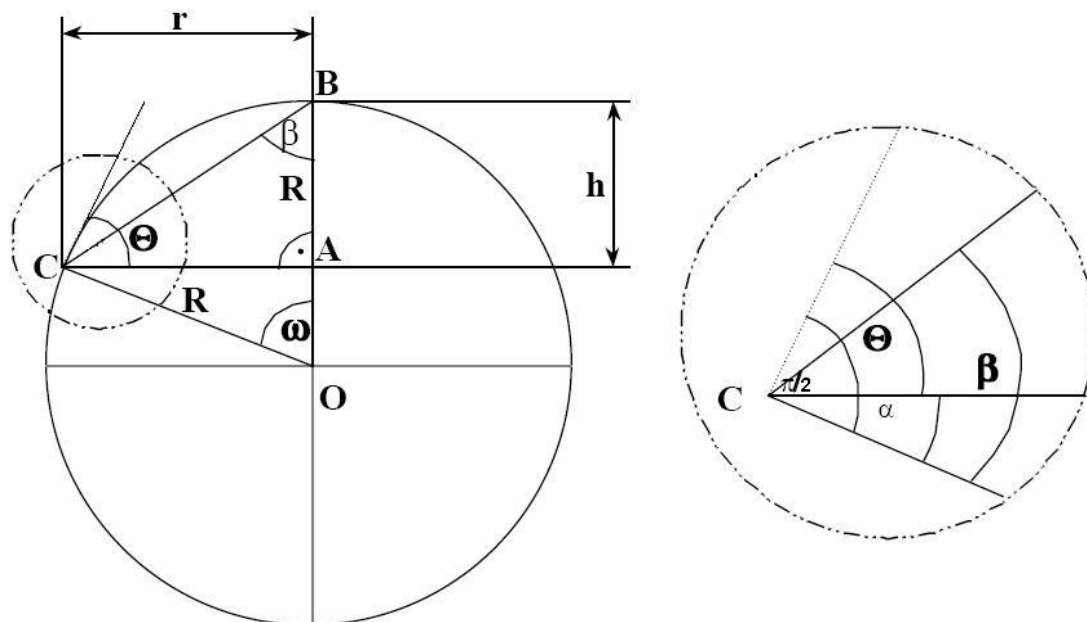




Obr. 2.9: Určení úhlu smáčení odvozením úhlu tečny kulové úseče

- a) snímek přibližné kapky na podložce  
b) nahrazení kapky kulovou úsečí o průměru  $d$

Jsou-li známy rozměry kapky, lze velmi snadno níže uvedeným způsobem vypočítat úhel smáčení.

Obr. 2.10: Schémata kulové kapky kulové úseče výšky  $h$  a průměru podstavy  $d$ 

Z obr. 2.10 je patrné, že úhel, který v bodě  $C$  svírá tečna ke kružnici se spojnici středu kružnice  $O$ , je pravý. Platí tedy rovnice (2.13):

$$\theta + \alpha = \frac{\pi}{2} \quad (2.13)$$

kde  $\theta$  je úhel smáčení mezi kapkou a podložkou a  $\alpha$  je úhel při vrcholu  $C$  v trojúhelníku  $OCA$ . Trojúhelník  $OCA$  je pravoúhlý, proto platí vztah (2.14):

$$\omega = \frac{\pi}{2} - \alpha \quad (2.14)$$

Z obou předchozích vztahů (2.13) a (2.14) je zřejmé, že  $\omega = \theta$ .

Trojúhelník COB je rovnoramenný, protože  $CO = BO = R$ , kde  $R$  je poloměr kulové kapky.

Pro úhel  $\beta$  při vrcholech C a B tohoto trojúhelníka platí rovnice (2.15):

$$\beta = \frac{\pi - \theta}{2} = \frac{\pi}{2} - \frac{\theta}{2} \quad (2.15)$$

Z obrázku je také zřejmé, že trojúhelník CAB je pravoúhlý, a platí vztah (2.16):

$$\frac{r}{h} = \operatorname{tg} \beta = \operatorname{tg} \left( \frac{\pi}{2} - \frac{\theta}{2} \right) \quad (2.16)$$

Úpravou obdržíme vztah (2.17):

$$\operatorname{tg} \left( \frac{\pi}{2} - \frac{\theta}{2} \right) = \cot g \frac{\theta}{2} \quad (2.17)$$

Převodem goniometrické funkce  $\operatorname{tg}$  do prvního kvadrantu se dostane rovnice (2.18):

$$\frac{r}{h} = \cot g \frac{\theta}{2} \quad (2.18)$$

Odtud plyne vztah (2.19):

$$h = \frac{r}{\cot g \frac{\theta}{2}} = r \cdot \operatorname{tg} \frac{\theta}{2} \quad (2.19)$$

Ze vztahu (2.19) je úhel smáčení vyjádřen výrazem (2.20):

$$\theta = 2 \cdot \operatorname{arctg} \frac{h}{r} \quad (2.20)$$

Vztah (2.20) je platný i pro úhly smáčení nad  $90^\circ$ . Podmínkou jeho použitelnosti jsou však kapky tvaru kulové úseče.

## 2.5 Metody určení povrchové energie

Pro praktické výpočty složek mezifázových energií je používána řada více či méně přesných metod. V technické praxi se uplatňují systémy pracující se dvěma až

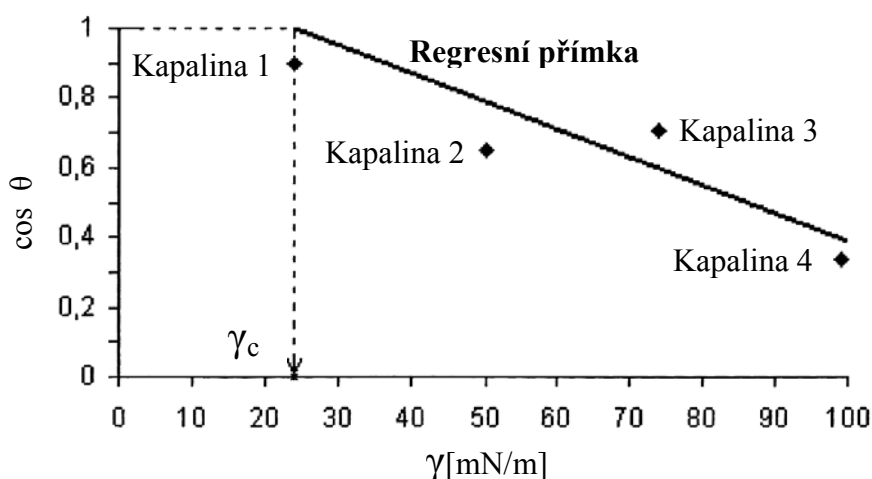
třemi složkami mezipovrchových sil, které integrují různým způsobem. Definice těchto složek bývá různá a jsou označovány různými termíny, přesto se však z hlediska číselných hodnot shodují, neboť princip jejich výpočtu je totožný včetně fyzikální podstaty.

### 2.5.1 Metody určení povrchové energie z úhlu smáčení kapaliny [5], [9]

Charakteristikou povrchu tuhé fáze je hodnota povrchového napětí kapaliny, při které dochází k přechodu od omezeného smáčení ke smáčení dokonalému, tzv. kritické povrchové napětí. Kapaliny, jejichž povrchové napětí je menší než kritické, smáčí povrch tuhé fáze dobře. Kritické povrchové napětí  $\gamma_c$  je rovno povrchovému napětí tuhé fáze, pokud je interakční faktor interakce (mezifázových sil) roven jedné.

#### 2.5.1.1 Zismanova extrapolační metoda [7], [16], [17]

Jednou z možností odhadu kritického povrchového napětí je Zismanova metoda. Metoda spočívá v naměření kontaktních úhlů mezi pevnou látkou a několika homologickými kapalinami s různým povrchovým napětím. Tyto hodnoty jsou převedeny na  $\cos \theta$  a vyneseny do grafu proti povrchovým napětím příslušných kapalin, čímž je získána grafická závislost  $\cos \theta = f(\gamma_L)$ . Kritické povrchové napětí pevné látky pak lze určit lineární extrapolací v průsečíku přímky  $\cos \theta = 1$ , která odpovídá dokonalému smáčení. Pod hodnotou  $\gamma_c$  je povrch pevné látky smáčen dobře, nad touto hodnotou je smáčen omezeně (obr. 2.11).



Obr. 2.11: Určení kritického povrchového napětí z Zismanova grafu

V Youngově rovnici (2.1) uvedené v kap. 2.2.1 je nahrazen výraz  $\gamma_{LV} = \cos \theta$  kritickou povrchovou energií  $\gamma_C$  a pro  $\cos \theta = 1$  platí rovnice (2.21):

$$\gamma_C = \gamma_{SV} - \gamma_{SL} \quad (2.21)$$

Zismanovu závislost pro  $\gamma_L > \gamma_C$  lze popsat rovnicí (2.22):

$$\cos \theta = 1 + a(\gamma_C - \gamma_L) \quad (2.22)$$

kde  $a [-]$  je směrnice lineární závislosti kosinu úhlu smáčení  $\theta$  na povrchovém napětí kapaliny  $\gamma_L$  [ $\text{N}\cdot\text{m}^{-1}$ ] v oblasti, kde  $\gamma_L > \gamma_C$ , resp. jde o konstantu platnou pro sadu homologických kapalin.

Extrapolace závislosti  $\cos \theta = f(\gamma_L)$  může být chybná, neboť není obecně lineární a závisí na výběru kapalin, které by měli tvořit homologickou řadu.

### 2.5.1.2 Metoda podle Kaelbleho a spol. [7], [15], [18]

Kaelble rozvinul Fowkesovu teorii, která navrhovala, že mezipovrchové interakce mezi dvěma objemovými fázemi se mohou vyskytovat pouze mezi silami stejného typu (tj. disperzní – disperzní, polární – polární, vodíkové můstky – vodíkové můstky) a navrhl, povrchovou energii na disperzní a polární složku. Volnou povrchovou energii vyjádřil jako součet polární a disperzní složky. Interakci na rozhraní dvou povrchů navrhl jako geometrický střed těchto složek. Energie na rozhraní pevné fáze a kapaliny lze tedy vyjádřit rovnicí (2.23).

$$\gamma_{SL} = \gamma_{SV} + \gamma_{LV} - 2\left(\sqrt{\gamma_S^d \gamma_L^d} + \sqrt{\gamma_S^p \gamma_L^p}\right), \quad (2.23)$$

kde:  $\gamma_{SL}$  - povrchová energie na rozhraní fází: pevná fáze – kapalina,

$\gamma_{SV}$  - povrchová energie na rozhraní fází: pevná fáze – plyn,

$\gamma_{LV}$  - povrchová energie na rozhraní fází: kapalina – plyn,

$\gamma_S^p$  - polární složka povrchové energie pevné fáze,

$\gamma_L^p$  - polární složka povrchové energie kapaliny,

$\gamma_S^d$  - disperzní složka povrchové energie pevné fáze,

$\gamma_L^d$  - disperzní složka povrchové energie kapaliny.

Příslušné složky povrchové energie  $d$  a  $h$  jsou tabelovány. Pravidlo geometrického průměru v Fowkesově teorii lze použít pro disperzní složku mezipovrchové energie, ale nelze jej (podle van Osse a Gooda) aplikovat na ostatní složky mezipovrchové energie. Pokud se v soustavě uplatňují jiné než disperzní interakce, bylo by nutné rovnici rozšířit o další parametr, nebo použít vztah (2.23) a na každou ze složek mezipovrchové energie (disperzní a polární) aplikovat přístup geometrického průměru. Z toho je tedy zřejmé, že tento přístup by byl vhodný typicky pro uhlovodíkové systémy.

Relace mezi disperzními a polárními příspěvky na rozhraní kapaliny a pevné fáze popisují následující vztahy (2.24) až (2.28):

$$\gamma_{LV} = \gamma_{LV}^d + \gamma_{LV}^p = \alpha_L^2 + \beta_L^2 \quad (2.24)$$

$$\gamma_{SV} = \gamma_{SV}^d + \gamma_{SV}^p = \alpha_S^2 + \beta_S^2 \quad (2.25)$$

$$W_A = \gamma_{LV} (1 + \cos \theta) \leq 2\gamma_{LV} \quad (2.26)$$

$$W_A = 2(\alpha_L \alpha_S + \beta_L \beta_S) \quad (2.27)$$

$$\frac{W_A}{2\alpha_L} = \alpha_S + \beta_S \left( \frac{\beta_L}{\alpha_L} \right) \quad (2.28)$$

kde  $\alpha_L, \beta_L$  jsou mocninné kořeny disperzní a polární složky  $\gamma_{LV}$ ,  $\alpha_S, \beta_S$  jsou mocninné kořeny disperzní a polární složky  $\gamma_{SV}$  a  $W_A$  představuje adhezní práci.

Ze vztahů (2.24 až 2.25) je zřejmé, že  $\gamma_{LV}^d = \alpha_L^2$  a  $\gamma_{LV}^p = \beta_L^2$ . Pokud je známa hodnota adhezní práce  $W_A$  nebo hodnota kontaktního úhlu  $\theta$ , lze snadno vypočítat  $\gamma_{SV}$ . Nejprve je sestrojena grafická závislost  $W_A/2\alpha_L = f(\beta_L/\alpha_L)$  s regresní přímkou  $y = ax + b$ , která udává hodnoty disperzní a polární složky pevné fáze dle vztahů (2.29) a (2.30):

$$a^2 = \gamma_S^p \quad (2.29)$$

$$b^2 = \gamma_S^d \quad (2.30)$$

Výslednou hodnotu povrchové energie pevné fáze získáme ze vztahu (2.25).

Vzhledem ke skutečnosti, že přístup pravidla goniometrického průměru (viz výše) dává hodnoty mezifázového napětí pro polární polymery s chybou od 50% ÷ 100%, navrhl Wu pro výpočet povrchové energie následující rovnici (2.31), která je založena na harmonickém průměru pro polární polymery:

$$(1 + \cos \theta) \gamma_{LV} = 4 \left( \frac{\gamma_S^d \gamma_{LV}^d}{\gamma_S^d + \gamma_{LV}^d} + \frac{\gamma_S^p \gamma_{LV}^p}{\gamma_S^p + \gamma_{LV}^p} \right). \quad (2.31)$$

### 2.5.1.3 Metoda podle Neumana [7], [15]

Vzít do úvahy odchylky od geometrického středu je obvykle praktikováno dosazením empirického parametru, který je často interakčním parametrem. V kontextu s kohezními a adhezními silami byl tento parametr nazván interakčním parametrem a formulován rovnicí (2.32):

$$W_{SL} = \Phi \sqrt{W_{SS} W_{LL}} = 2\Phi \sqrt{\gamma_{SV} \gamma_{LV}}. \quad (2.32)$$

kde:  $W_{SL}$  - povrchová energie na rozhraní fází: pevná fáze – kapalina,

$W_{SS}$  - povrchová energie na rozhraní fází: pevná fáze – plyn,

$W_{LL}$  - povrchová energie na rozhraní fází: kapalina – plyn,

Dosazením interakčního parametru do rovnice pro výpočet úhlu smáčení dostaneme rovnici (2.33):

$$\cos \theta = -1 + 2\Phi \left( \frac{\gamma_{SV}}{\gamma_{LV}} \right)^{\frac{1}{2}}. \quad (2.33)$$

Empirické vyjádření  $\Phi$  navrhl Neumann dle vztahu (2.34):

$$\Phi = e^{-\beta(\gamma_{SV} - \gamma_{LV})^2} \quad (2.34)$$

kde  $\beta$  je univerzální konstanta ( $\beta = 0,0001247 \text{ m}^4 \text{mJ}^{-2}$ ), jejíž hodnota byla získaná z velké množiny křivek experimentálních dat kontaktních úhlů různých polárních a nepolárních kapalin na různých polymerech s nízkou povrchovou energií, jako jsou například PE, PTFE, flouroplasty a jiné. Dosazení rovnice (2.34) do rovnice (2.33) vede k Neumannově rovnici stavu pro mezipovrchové napětí (2.35):

$$\cos \theta = -1 + 2 \left( \frac{\gamma_{SV}}{\gamma_{LV}} \right)^{\frac{1}{2}} e^{-0,0001247 \cdot (\gamma_{SV} - \gamma_{LV})^2} \quad (32)$$

Výše uvedená metoda je označována jako jedno-kapalinová.

### 2.5.2 Metoda určení povrchového napětí pomocí etalonových kapalin [19]

Povrchové napětí výrobků lze zjistit také nanesením malého množství kapaliny o známém povrchovém napětí (viz obr. 2.12) na jejich povrch tak, aby vznikl slabý film.

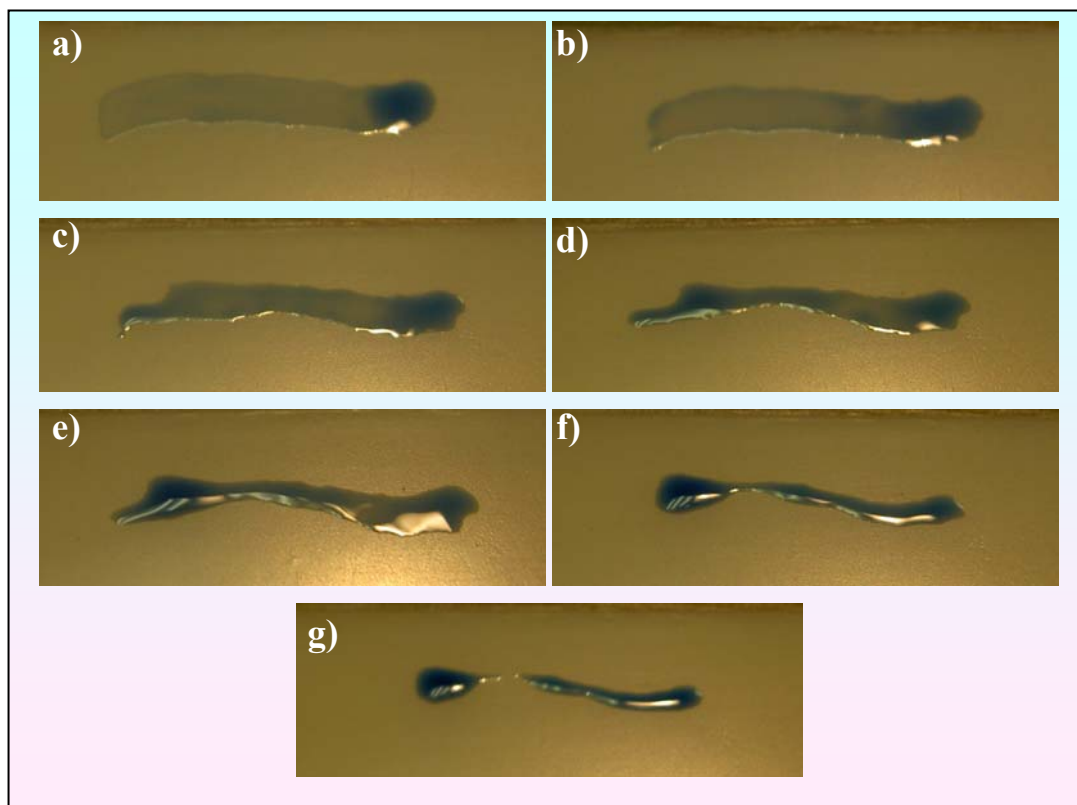


Obr. 2.12: Sada etalonových kapalin k měření povrchového napětí

Po jeho nanesení na povrch, nastávají dvě možnosti, jak se kapalina zachová:

- a) film, tvořený kapalinou, se poruší a na povrchu pevné fáze se vytvoří kapičky. *Pozn.: rychlost tvoření kapek závisí na rozdílu povrchových napětí mezi kapalinou a podkladem*
- b) kapalina zůstává v klidu a film je neporušen

V prvním případě je zřejmé, že povrchové napětí kapaliny (viz tab. 2.1) a pevné fáze (viz tab. 2.2) se různí, naopak v druhém případě hodnota povrchové energie etalonové kapaliny odpovídá kritickému povrchovému napětí povrchu pevné látky. Znázornění chování slabého filmu na měřené destičce, jenž odpovídá první variantě a) jsou na obr. 2.13



Obr. 2.13: Porušení filmu etalonové kapaliny v průběhu ca 14s (obr. a – g)

Tato metoda nepatří mezi přesné, ale je spíše orientační. Jmenovitá stupnice mezi dvěma kapalinami je  $2 \text{ mN}\cdot\text{m}^{-1}$ . Slouží pouze k přibližnému určení hodnoty povrchového napětí. Avšak její předností je časová nenáročnost, kdy odpadá nutnost potřeby laboratorního vybavení a měření lze provést i ve výrobě polymerních dílů, např. u vstřikovacího stroje.

Tab. 2.1: Hodnoty povrchového napětí  
vybraných kapalin

kapalina	povrchové napětí [ $\text{mN}\cdot\text{m}^{-1}$ ]
destilovaná voda	72,6
1,3-butandiol	38,1
benzen	28,9
toluen	27,4



Tab.2.2: Hodnoty povrchového napětí  
vybraných pevných látek

kapalina	povrchové napětí [mN·m <sup>-1</sup> ]
fosfátovaná ocel	34
sklo	74
polyester	40-45
PA	40-43
PVC	36
PC	37
PP	30-35
PE	34
PTFE	19

## 2.6 Zkoušení přilnavosti laku

V technické praxi je k hodnocení přilnavosti laku používáno nejčastěji níže popsaných metod.

### 2.6.1 Zkouška přilnavosti laku v klimatu s kondenzovanou vodou [20]

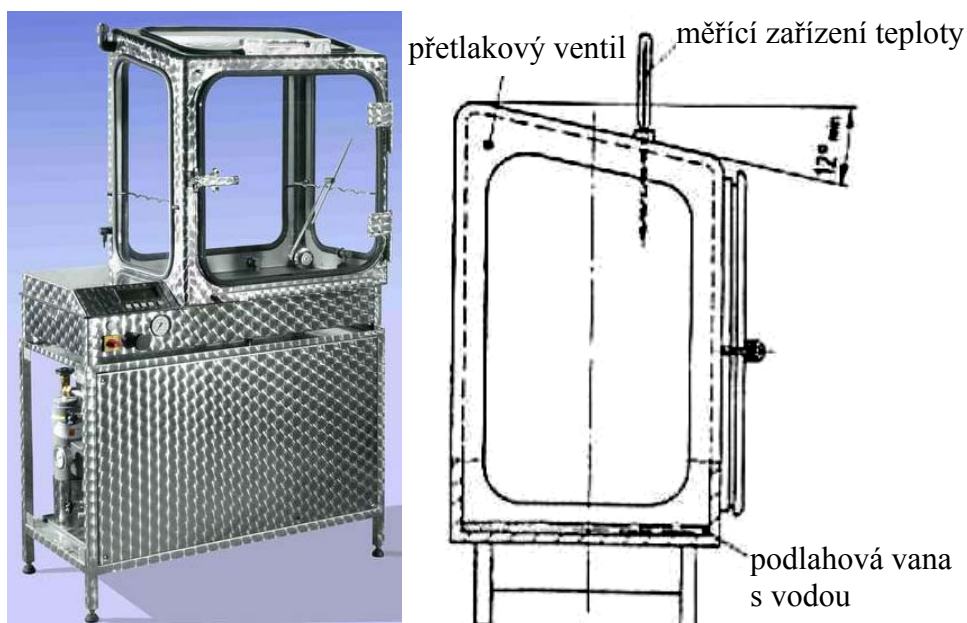
Tuto zkoušku předepisuje norma DIN 50 017. V níž jsou definovány podmínky, jež je nutno dodržet při zkoušení vzorků v klimatech s kondenzovanou vodou (viz tab. 2.3). K hodnocení lze použít dvou základních klimat s kondenzovanou vodou: konstantního a střídavého klimatu. Hlavním úkolem těchto zkoušek je v hodnocení chování laku jakožto protikorozní ochrany.

V průběhu zkoušky umožňuje zkušební klima kondenzaci destilované nebo ionizované vody na površích vzorků, jejichž teploty jsou nižší než teplota nasyceného zkušebního klimatu (vzduchu). Ze vzorků skapává vytvořený kondenzát, který se skládá z destilované vody a v negativním případě také z rozpuštěných nebo přimíchaných pevných a kapalných částí hodnocených vzorků.

Tab. 2.3: Tabulka zkušebních klimat s kondenzovanou vodou

zkušební klima		doba trvání cyklu		podmínky pro užitiný prostor	
označení	značení			teplota vzduchu	relativní vlhkost vzduchu
konstantní klima s kondenzovanou vodou		-	od nahřátí do konce	40	cca 100% s orosením vzorku
střídavé klima s kondenzovanou vodou	se střídáním vlhkosti a teploty vzduchu	24h	8h včetně nahřátí	40	cca 100% s orosením vzorku
			16h včetně zchlazení	18 až 24	pod 100%
	se střídáním teploty	24h	8h včetně nahřátí	40	cca 100% s orosením vzorku
			16h včetně zchlazení	18 až 24	cca 100%

Předpoklad použití měřicí komory (viz obr. 2.14) z korozivzdorného materiálu je bezpodmínečně nutnou podmínkou pro použití této zkoušky. V opačném případě tak dochází k negativní vzájemné interakci klimatu s vnitřním povrchem použité komory, jenž znemožňuje pravdivé vyhodnocení výsledků měření.



Obr. 2.14: Měřicí komora pro měření přilnavosti laku v klimatu s kondenzovanou vodou dle normy DIN 50 017

Po zchlazení a vyjmutí testovaných vzorků z měřicí komory, jsou podrobeny vizuální kontrole a hledají se případné poruchy laku, k nimž patří např. bobtnání, odloupení či koroze podkladového materiálu.

### 2.6.2 Zkouška přilnavosti laku tryskáním proudem páry [21]

Tato zkouška je vhodná pro kovové i nekovové materiály. Zkouška simuluje zatížení lakovaného povrchu vzorku tryskáním proudem páry. Na povrchu vzorku je vyznačen zkosený kříž, který je naříznut až na povrch podkladového materiálu a je otryskáván horkou parou pod přímým úhlem (dle normy PV 1503A) nebo pod úhlem 45° (dle normy PV 1503B) ke středu zkoseného kříže. Zkušební parametry jsou uvedeny v tab. 2.4.

Tab. 2.4 Zkušební podmínky a nastavení parametrů pro vykonání zkoušky dle normy PV 1503A (B)

Č.	Parametr	PV 1503A	PV 1503B
1	přednastavený provozní tlak (podle typu přístroje a délky hadičky)	(90 ± 5) bar	
2	výstupní teplota měřená 10 cm od trysky	(60 až 70) °C	
3	tlak při nárazu měřený 15 cm před tryskou pod úhlem 90°	(19 ± 2) N	
4	druh trysky podle výrobce zařízení	fa. Spraying Systems TP2505 EG fa. NIFAB 2506	
5	vzdálenost trysky ke zkoušenému dílu c = 15 cm	použití u různých lakování plastů a kovů na exteriérové díly vozu	
6	vzdálenost trysky ke zkoušenému dílu c = 5 cm	-	použití při lakování při nízké teplotě (např.: 90°C) na všech podkladových materiálech, zásahová mez viz č. 11, odlupování laku ≤ 3 mm <sup>2</sup> je na bodu křížení nebo na ramenech úhlu u zkoseného kříže ještě přípustné
7	vzdálenost trysky od zkoušeného vzorku c = 2 cm	-	použití při lakování při vysoké teplotě (140°C), zásahová mez a požadavky jako v č. 6
8	úhel tryskání	45°	90°
9	trvání tryskání	20s	1 × 20 s, mírně otáčivý pohyb, rovnoměrné tryskání nad bodem křížení u zkoseného kříže
10	směr trysky	na ramenech úhlu u zkoseného kříže	bod křížení u zkoseného kříže na zkoušeném vzorku
11	zásahová mez	při odlupování laku ≤ 3 mm <sup>2</sup> a při dobrém výsledku zkoušky při 15 cm (vzdálenost trysky ke zkoušenému vzorku) je výsledek celkově ještě v pořádku. Přilnavost laku na vzorku musí být zoptimalizována a vzorek znovu přezkoušen.	

Po působení proudu páry se zkušební vzorek podrobí vizuální kontrole a hledají se případná odloupenutí laku. Hodnotí se stupeň poškození (délka odloupenutí laku na zkoseném kříži v mm). Při posuzování se nehodnotí drobná odloupenutí do 1 mm způsobená nepříznivým řezem na křížovém řezu.

### 2.6.3 Zkouška přilnavosti laku mřížkovou metodou [22]

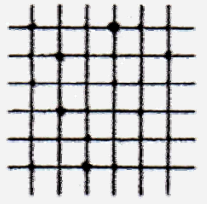
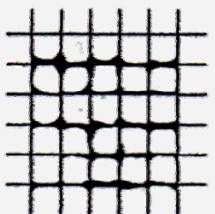
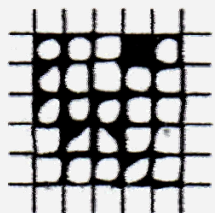
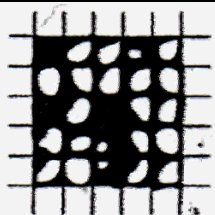
Tato zkouška slouží k posouzení přilnavosti jedno- i více- vrstevných laků na kovových i nekovových materiálech. Princip této zkoušky je velice jednoduchý. Nožem, který je zobrazen na obr. 2.15 a jenž má definovanou velikost i tvar (dle normy DIN EN ISO 2409) je na povrchu lakovaného dílu vyrobena mřížka.



Obr. 2.15: Vrubovací nůž dle normy DIN EN ISO 2409

Ostří nože se skládá z šesti a dalších dvou vymezovacích hrotů. Hroty mají za úkol tažením proříznout vrstvený lak až na základní materiál. Pootočením nože o 90° a následném tažení se vytvoří mřížka 25 polí o stranách shodujících se s roztečí hrotů. K vyhodnocení se používá lepicí páska s normovanou adhezní silou, která se přiloží a přilepí k nařezaným mřížkám a pod úhlem 60° se odtrhává konstantní rychlostí. Doba odtržení pásky leží v intervalu od 0,5s do 1,0s. Vyhodnocení vizuálních výsledků je provedeno způsobem uvedený v tab. 2.5.

Tab. 2.5 Hodnocení přilnavosti laku dle normy DIN EN ISO 2409

tabulka kvality přilnavosti laku		
stupeň poškození	popis	vyobrazení
č. 1	oříznuté okraje jsou zcela hladké a žádná část laku není odchlípnutá	—
č. 2	na průsečících jsou malé úlomky laku; odebraná plocha laku činí cca 5%	
č. 3	odtržený nátěr je mezi průsečících a na okrajích řezných linií; odebraná plocha laku činí cca 15%	
č. 4	nátěr je odtržen částečně nebo v celé šířce pásma mezi liniemi řezů a / nebo lak je v jednotlivých čtvercích částečně či úplně odtržen odebraná plocha laku činí cca 35%	
č. 5	nátěr je odtržen v celé šířce pásma mezi liniemi řezů a / nebo lak je v jednotlivých čtvercích částečně či úplně odtržen odebraná plocha laku činí cca 65%	
č. 6	odebraná plocha laku je větší než 65%	—

### 3 EXPERIMENTÁLNÍ ČÁST

V současnosti je kladen stále vyšší důraz na kvalitu lakovaných dílů, a proto se hledají možnosti, které by zajistily dostatečnou smáčivost a přilnavost laku k povrchu dílu po celou dobu jeho životnosti. Pro lakování materiálu PC/ABS (PULSE A35-105) je ve firmě Cadence Innovation k.s., v jejíž spolupráci byla tato práce řešena, nanášen na jejich povrch dvouvrstvý lak. Před jeho aplikací je nutné provést nejprve odmaštění plastových dílů isopropanolem. Nanášený lak se skládá ze základového laku, tzv. Primeru, jenž je díky jeho dobré přilnavosti používán k překrytí původního materiálu a připravuje povrch k výrazně lepší adhezi druhého, finálního laku, tzv. Basisu. Průběh nanášení laku byl proveden v souladu s vnitřními předpisy firmy Cadence Innovation k.s. a bližší technické specifikace zde nejsou, vzhledem k jejich know-how, uvedeny.

Hodnocení povrchového napětí výstřiků v závislosti na technologických parametrech: teplotě formy, době chlazení, velikosti vstřikovacího tlaku, resp. dotlaku i rychlosti vstřikování bylo provedeno na základě konzultací s technologickým oddělením firmy Cadence Innovation. Měření mezifázového napětí kapaliny a pevné fáze bylo provedeno pomocí metody vyvažování Wilhelmyho destičky. K použití této metody však předcházely experimenty hodnocení povrchového napětí metodou obrazové analýzy a etalonových kapalin, které se však buď pro jejich vlastní podstatu nebo podmínky experimentu, nedaly aplikovat.

Řešená problematika v experimentální části je rozdělena do dvou linií zabývajících se měřením kontaktních úhlů, resp. povrchového napětí a hodnocením přilnavosti laku výše uvedenými metodami v závislosti na povrchovém napětí.

#### 3.1 Volba materiálu [23]

K experimentálnímu měření byl použit kopolymer PC/ABS PULSE A35-105 v přírodním stavu, vyráběný firmou The Dow Chemical Company a používaný ve firmě Cadence Innovation k.s. pro vstřikování interiérových dílů automobilu (např. palubních desek pro přední výrobce evropských i celosvětových značek automobilů). Tato polymerní směs, jejíž vybrané fyzikálně-mechanické vlastnosti jsou uvedeny v tab. 3.1, se vyznačuje dobrou houževnatostí a to i při nízkých teplotách a malou deformací za vyšších teplot.

Tab. 3.1 Vybrané vlastnosti materiálu PULSE A35-105 udávány výrobcem.

vybrané vlastnosti materiálu PULSE A35-105			
vlastnost	hodnota	jednotka	norma testu
hustota	1120	kg·m <sup>-3</sup>	ISO 1183
hmotnostní index toku taveniny	3,0	g·10min <sup>-1</sup>	ISO 1133
navlhavost	0,4	%	ISO 62
modul pružnosti v tahu	2200	MPa	ISO 527-1/-2
pevnost v tahu	52	MPa	ISO 527-1/-2
tvarová stálost R75 (0,45MPa)	126	°C	ISO 75-1/-2
rázová houževnatost dle Charpy (+23°C)	NB	kJ·m <sup>-2</sup>	ISO 179/1eU
rázová houževnatost dle Charpy (-30°C)	NB	kJ·m <sup>-2</sup>	ISO 179/1eU
vrubová houževnatost dle Charpy (+23°C)	35	kJ·m <sup>-2</sup>	ISO 179/1eA
vrubová houževnatost dle Charpy (-30°C)	20	kJ·m <sup>-2</sup>	ISO 179/1eA
rázová houževnatost dle Izod (+23°C)	70	kJ·m <sup>-2</sup>	ISO 180
rázová houževnatost dle Izod (-30°C)	50	kJ·m <sup>-2</sup>	ISO 180

### 3.2 Výroba zkušebních těles [24], [25]

Zkušební vzorky pro experimentální měření o rozměrech 50x50x2 mm byly zhotoveny na hydraulickém vstřikovacím stroji Engel ES 25/50, jehož vybrané technické parametry jsou uvedeny v tab. 3.2.

Tab. 3.2: Parametry vstřikovacího stroje ENGEL ES 25/50

technické parametry stroje ENGEL ES 25/50	
parametr	hodnota
uzavírací síla [kN]	300
plastikační kapacita [kg·hod <sup>-1</sup> ]	14
vstřikovací kapacita [cm <sup>3</sup> ]	35
maximální vstřikovací tlak [MPa]	140
zdvih šneku [mm]	85
průměr šneku [kg·m <sup>-3</sup> ]	1120
otáčky šneku (normální chod) [min <sup>-1</sup> ]	50-130
otáčky šneku (zrychlený chod) [min <sup>-1</sup> ]	50-160
maximální výška formy [mm]	242
minimální výška formy [mm]	152



Pro výrobu vzorků bylo použito dvounásobné vstřikovací formy v dvoudeskovém provedení s kuželovým vtokem vyústujícím do osově souměrných rozváděcích kanálů, jejichž šířka odpovídá šířce tvarových dutin a filmovým ústím vtoků. Vtoková soustava je konstruována tak, aby tavenina byla vstřikována kolmo do vertikálně dělené formy. Tavenina nejdříve zaplní kuželový vtok a přes systém rozváděcích kanálů následně obě tvarové dutiny po celé jejich šířce (šířka ústí vtoků činí 50 mm). Tento vtokový systém zajišťuje rovnoměrné zaplnění tvarové dutiny formy. Jelikož je použito filmové ústí vtoků, bylo nutné jej následně mechanicky oddělit (odstříhnout) od výstřiku (viz obr. 3.1).



Obr. 3.1 Vstřikovaný vzorek s odděleným kuželovým vtokem

Tvárník i tvárnice jsou opatřeny temperačním systémem využívajícího k temperaci formy cirkulující teplotnosné médium (vodu) uvnitř formy v oblastech tvarových částí. Řízení i regulace průtoku a teploty teplotnosného média byla zajištěna temperačním agregátem TA3. Temperace tvárníku i tvárnice byla řešena jedním temperačním okruhem.

K důležitým parametrům při výrobě zkušebních těles patří stabilita procesu a ustálení technologických podmínek vstřikování zaručující jednoznačné určení jakosti vyrobených vzorků. Při každé změně technologických parametrů výroby, je nutné zajistit pro odebírané vzorků ustálené provozní podmínky, zejména při změně teploty temperačního média a doby chlazení, kdy je nutné, aby výstřiky byly odebírány v okamžiku, kdy dojde k rovnováze mezi přivedeným a odvedeným teplem, tzn. konstantnímu průběhu časové závislosti teploty v nástroji.

Z důvodu, že použitý materiál PC/ABS je navlhavý, bylo jej nutné před vstřikováním vysušit tak, aby vlhkost v materiálu neovlivňovala zpracovatelské vlastnosti taveniny i konečnou kvalitu výstřiku, včetně kvality povrchu. Vysušení



bylo provedeno s předpisy materiálového listu firmy The Dow Chemical Company v horkovzdušné sušárně s nucenou cirkulací vzduchu při teplotě 90°C a době sušení 5 hodin.

### 3.3 Volba prvotních technologických parametrů [25], [26]

Při výrobě plastových dílů technologií vstřikování existuje mnoho parametrů a nastavení, aby výstřik splňoval kontrolní podmínky (funkčnost, správné rozměry, minimální deformace atd.). Jsou však i další technologické, konstrukční i designové požadavky, ke kterým je nutno přihlédnout. Z mnoha základních technologických parametrů: teploty taveniny, teploty formy, vstřikovacího tlaku, dotlaku, doby dotlaku, plnění, chlazení a vstřikovací rychlosti, jež primárně ovlivňují kvalitu výstřiků, byly po konzultaci s vedoucím a zadavatelem diplomové práce vybrány čtyři parametry tak, aby tyto parametry a jejich hodnoty obsáhly standardní i krajní možnosti kvality výstřiku s ohledem na parametry stroje, materiálu i zkušenosti vycházející z praxe technologů ve firmě. Tímto způsobem byly pro hodnocení vlivu technologických parametrů na povrchové napětí výstřiků zvoleny tyto parametry:

- vstřikovací rychlost
- vstřikovací tlak, resp. dotlak, neboť ten byl ponecháván na shodné velikosti
- teplota formy
- doba chlazení

Ostatní technologické parametry, včetně doby cyklu, byly při výrobě zkušebních těles konstantní (viz tab. 3.3). Konstantní doba cyklu ( $t_{\text{cyklu}}=58\text{s}$ ) byla zajištěna nastavením doby manipulace v závislosti na době plastikace nové dávky v plastikační komoře stroje.

Stroj ENGEL ES 25/50 není mikroprocesorově řízen, proto rychlost vstřikování je ovládána manuálně, redukčním ventilem. Vstřikovací rychlost udávaná v tab. 3.3 určuje dobu vyprázdnění plastikační komory. Hodnota 2 resp. 7 v tabulce neudává rychlost 2 (7)  $\text{m}\cdot\text{s}^{-1}$ , nýbrž ukazuje, že plastikační komora byla za 2 (7) sekundy vyprázdněna. Je zřejmé, že hodnota vstřikovací rychlosti 2 udává vyšší rychlost než hodnota 7. Ohřev trysky na stroji je regulován pomocí proudu protékajícím topným tělesem s příkonem 150W. Technologické parametry použité k výrobě zkušebních těles jsou uvedeny v tab. 3.3.

Tab. 3.3: Technologické parametry při vstřikování zkušebních těles

technologický parametr	hodnota		
teplotní pásma na šneku [°C]	190	170	150
vstřikovací rychlost [-]	2		7
vstřikovací tlak + dotlak [MPa]	3		6
teplota temperačního media [°C]	50	70	90
doba vstřiku včetně dotlaku [s]	8		
doba chlazení [s] (po ukončení plastikace)	15		30
doba plastikace [s]	11		
doba manipulace [s]	21		6
strojní časy [s]	3		
proud na trysce [A]	0,6		

Pro první měření, kombinací výše uvedených parametrů, bylo zhotoveno 24 skupin vzorků, jejichž každé technologické parametry při výrobě jsou označeny v tab. 3.4.

Tab. 3.4: Technologické parametry jednotlivých skupin vzorků

technologický parametr	A	B	C	D	E	F	G	H	A'	B'	C'	D'	E'	F'	G'	H'	A''	B''	C''	D''	E''	F''	G''	H''
teplota formy [°C]	50	50	50	50	50	50	50	50	70	70	70	70	70	70	70	70	90	90	90	90	90	90	90	90
čas chlazení [s] (po skončení plastikace)	15	15	15	15	30	30	30	30	15	15	15	15	30	30	30	30	15	15	15	15	30	30	30	30
vstřikovací rychlost [-]	2	2	7	7	2	2	7	7	2	2	7	7	2	2	7	7	2	2	7	7	2	2	7	7
vstřikovací tlak + dotlak [MPa]	3	6	3	6	3	6	3	6	3	6	3	6	3	6	3	6	3	6	3	6	3	6	3	6

### 3.4 Měření povrchového napětí

Při manipulaci se vzorky je nebezpečí zamaštění či jiného způsobu znehodnocení povrchu měřeného vzorku. K tomuto nebezpečí může dojít již při jeho dotyku ruky i neopatrnou manipulací, ale také při kontaktu s ostatními částmi vstřikovacího stroje. Proto vždy před měřením povrchového napětí byl vzorek pomocí isopropanolu odmaštěn.

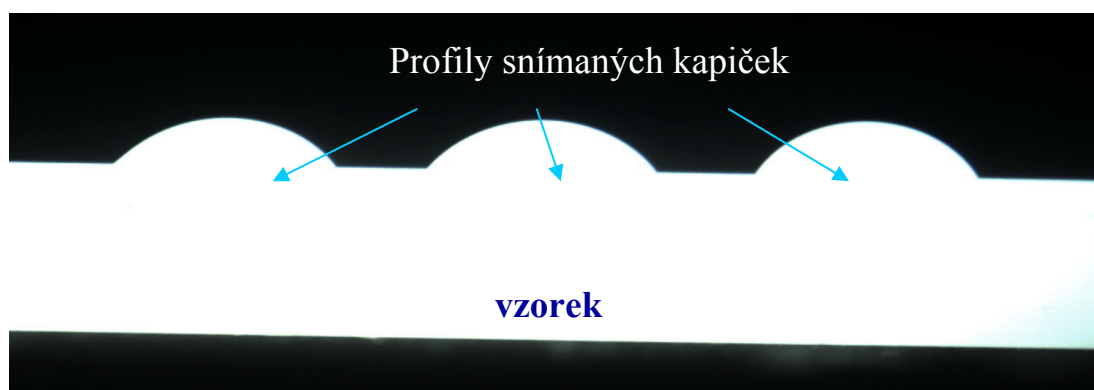
V následujících kapitolách jsou popsány postupy experimentů, kterými bylo provedeno měření kontaktních úhlů, z nichž byly následně zjišťovány hodnoty povrchových napětí. Skutečnost, že se optické zařízení pro měření kontaktního úhlů nachází na Fakultě textilní Technické univerzity v Liberci, byla pro experiment zvolena metoda obrazové analýzy.

#### 3.4.1 Metoda obrazové analýzy

Měření kontaktních úhlů a hodnocení povrchového napětí obrazovou analýzou bylo provedeno na pracovišti katedry netkaných textilií TU v Liberci. Princip této metody, jež je časově nenáročná, je uveden v kap. 2.4.4. Na každou z destiček (výstřik), vyrobených při daných technologických parametrech, byly postupně do stejné oblasti nanášeny pomocí kapátka tři kapičky příslušné měřící kapaliny: destilované vody, glycerinu, formamidu a etylenglykolu, jejichž hodnoty povrchového napětí jsou uvedeny v tab. 3.5. Každá trojice profilů kapiček pro další zpracování byla zachycena a uložena přes optickou digitální kameru do PC. Na obr 3.2 jsou pod zvětšením zobrazeny tři kapky formamidu na plastové destičce.

Tab. 3.5: Tabulka měřících kapalin pro obrazovou analýzu a jejich povrchová napětí

kapalina	povrchové napětí [mN·m <sup>-1</sup> ]
destilovaná voda	72,6
glycerin	63,3
formamid	58,2
etylenglykol	48,3



Obr. 3.2: Profil tří kapiček formamidu na plastové destičce z PC/ABS

Bohužel při aplikaci této metody nemohly být v průběhu měření vždy zajištěny shodné podmínky. Při nanesení malého množství kapaliny na destičku, hrozilo nebezpečí kontaktu kapátka s kapalinou přisedlé již na destičce. V okamžiku kontaktu kapátka s podložkou prostřednictvím kapaliny, tvary kapiček (kontaktní úhly s destičkou) se deformovaly a měření bylo znehodnoceno. Při vyšším oddálení kapátka od vzorku, aby nedošlo k předešlému jevu, bylo již potřebné množství kapaliny, resp. velikost kapky neúměrně veliké, které nelze k vyhodnocení výsledků touto metodou použít. Z popsaného důvodu bylo od této metody upuštěno, avšak do budoucna by bylo vhodné prověřit možnost aplikace této metody v případě použití unifikovaného měřicího zařízení a přípravku, jenž by zajistil správné nanesení kapalin i s vyšší viskozitou a vyloučil tak lidský faktor při manipulaci s kapátkem.

### 3.4.2 Měření povrchového napětí pomocí etalonových kapalin

Pro orientační zjištění chování povrchového napětí výstřiků v závislosti na podmínkách jejich výroby, byla při spolupráci s firmou Cadance Innovation k.s. zapůjčena sada měřících kapalin (viz obr. 2.12) s rozmezím měřitelného povrchového napětí  $38 \text{ mN}\cdot\text{m}^{-1}$  až  $44 \text{ mN}\cdot\text{m}^{-1}$  (s přesností  $\pm 1 \text{ mN}\cdot\text{m}^{-1}$ ). Účelem tohoto měření bylo zjistit, jaký použitý technologický parametr nejvíce ovlivňuje povrchové napětí. Prvotním cílem nebylo tedy zjistit numerickou hodnotu povrchových napětí všech měřených vzorků, nýbrž analyzovat technologické parametry, které nejvíce tyto hodnoty mohou ovlivnit a jimi se dále zabývat v hodnocení jejich vlivu na povrchové napětí metodou vyvažování Wilhemyho destičky.

Po provedené analýze vlivu technologických parametrů výstřiků na jejich povrchové napětí metodou použití etalonových kapalin (způsobem popsaným v kap. 2.5.2) bylo zjištěno, že nejvýznamnějšího vlivu je dosaženo při změně vstřikovací rychlosti, nižší teplotou formy a dobou chlazení. Naopak změnou dotlaku nebyl vliv na velikost povrchového napětí zaznamenán. Je třeba však uvést, že

konkrétní hodnoty povrchového napětí výstřiku nebylo možné stanovit vzhledem k rozmezí povrchového napětí použitých kapalin. Vliv výše uvedených parametrů na povrchové napětí byl však zřejmý z rychlosti porušování naneseného filmu do tvaru kapiček, který nastává v případě, že je na povrch tělesa nanesen film kapalinou o vyšším povrchovém napětí. U výstřiků zhotovených při různé vstřikovací rychlosti, teplotě formy a době chlazení byly sledovány rozdíly v rychlosti deformace nanesených filmů kapalin. Při použití kapalin s nižší hodnotou povrchového napětí se u těchto výstřiků rychlost deformace filmu snižovala. Na základě tohoto jevu je tedy pozorovatelný vliv uvedených technologických parametrů na změnu povrchového napětí, které však v tomto případě, vzhledem k rozsahu povrchových napětí použitých kapalin, nebylo možné numericky stanovit, ale jak již bylo uvedeno, byly tyto následně stanovovány metodou vyvažování Wilhelmyho destičky.

Na základě předchozí analýzy nebyl již dále hodnocen vliv dotlaku a bylo přistoupeno k úpravě technologických parametrů zhotovením nových zkušebních těles v závislosti na různé rychlosti vstřikování, rozšířené o další hodnotu, teplotě formy a době chlazení (viz tab. 3.6).

Tab. 3.6: Zpřesňující technologické parametry při vstřikování zkušebních těles.

technologický parametr	hodnota		
teplotní pásma na šneku [°C]	150	170	190
vstřikovací rychlost [s]	2	5	7
vstřikovací tlak + dotlak [MPa]	3		
teplota temperačního media [°C]	50	70	90
doba vstřiku včetně dotlaku [s]	8		
doba chlazení [s] (po ukončení plastikace)	15	30	
doba plastikace [s]	11		
doba manipulace [s]	6		
strojní časy [s]	3		
proud na trysce [A]	0,6		

Zhotovené vzorky byly opět rozděleny do skupin, jejichž technologické parametry při výrobě jsou označeny v tab. 3.7.

Tab. 3.7: Zpřesňující technologické parametry jednotlivých skupin vzorků

technologický parametr	A	B	C	D	E	F	A'	B'	C'	D'	E'	F'	A''	B''	C''	D''	E''	F''
teplota formy [°C]	50	50	50	50	50	50	70	70	70	70	70	70	90	90	90	90	90	90
vstřikovací rychlosti [-]	2	2	5	5	7	7	2	2	5	5	7	7	2	2	5	5	7	7
čas chlazení [s] (po skončení plastikace)	15	30	15	30	15	30	15	30	15	30	15	30	15	30	15	30	15	30

### 3.4.3 Metoda vyvažování Wilhelmyho destičky [2]

Stanovení povrchového napětí výstřiků metodou vyvažování Wilhelmyho destičky v dynamickém provedení bylo provedeno ve spolupráci s laboratoří Katedry fyzikální chemie na Univerzitě Palackého v Olomouci. Pro měření bylo použito přístroje DCA 315 od firmy Cahn (USA), jenž je v principu zařízení pracující s vysoce citlivými vahami se sběrníci dat s připojením k PC (viz obr. 3.3) a jako kapalin bylo použito (re)destilované vody a 1,3-butandiolu s povrchovým napětím viz kap. 3.4.3.1.

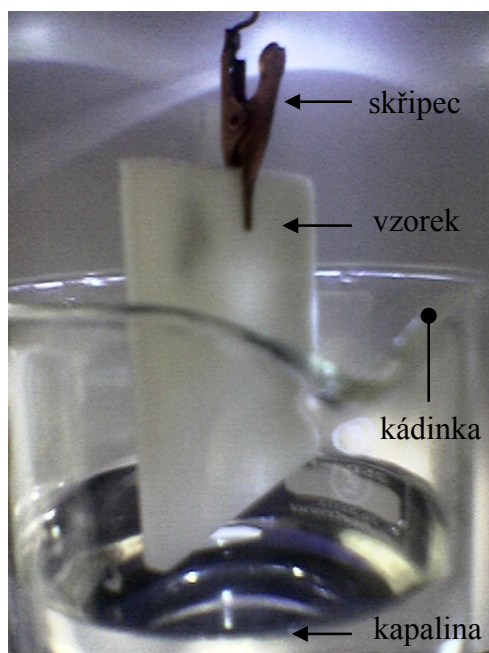


Obr 3.3: Měřicí přístroj DCA 315 pro měření dynamického kontaktního úhlu

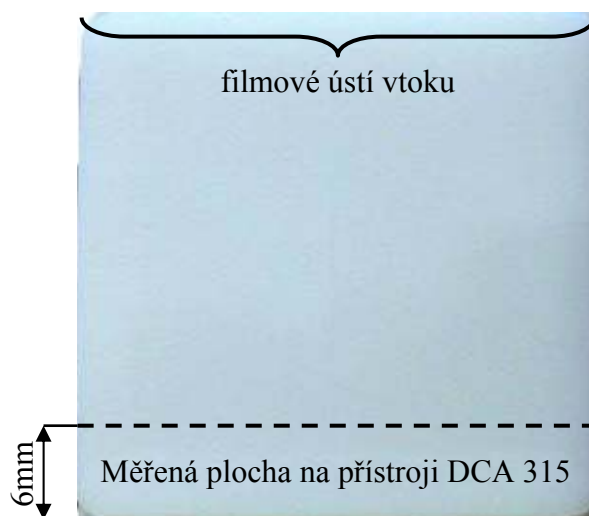
Princip měření spočívá v sevření vzorku pomocí malého mosazného skřípce s háčkem (viz obr. 3.4) a v jeho zavěšení na soustavu vah přístroje. Zavěšená destička se pomalou rychlostí ( $25 \mu\text{m}\cdot\text{s}^{-1}$ ) přibližuje kolmo k hladině připravené kapaliny v kádince a po definovaných časových intervalech (1s) zaznamenává grafická závislost hmotnosti vzorku na dráze jeho pohybu. Po kontaktu vzorku s hladinou klesá tento níže (tzv. advancing), dokud vzorek nedosáhne definovanou



výšku 6 mm (resp. hloubku) a poté se vzorek vrací zpět (tzv. receding) do počáteční polohy nad hladinu. Poloha měřené oblasti na vzorku je znázorněn na obr. 3.5.



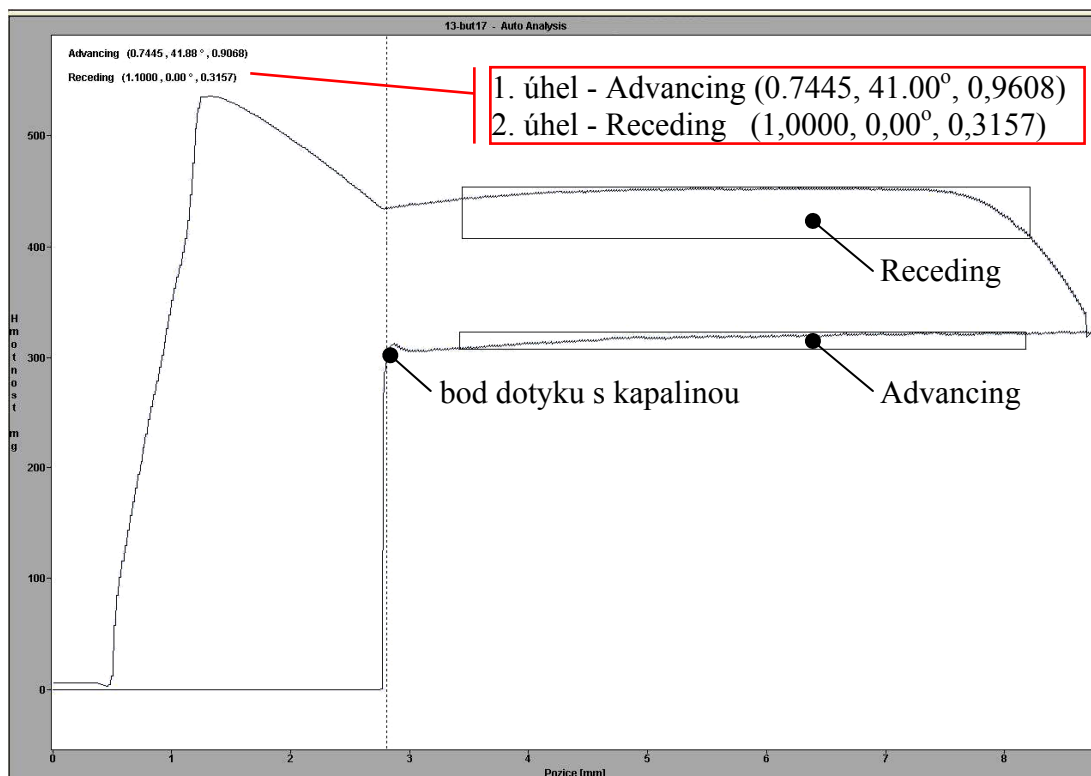
Obr. 3.4 Vzorek sevřený ve skřípci nad hladinou kapaliny



Obr. 3.5 Poloha měřené plochy metodou vyvažování Wilhelmyho destičky

Snímání dat (hmotností v závislosti na dráze) a vyhodnocení kontaktního dynamického úhlu bylo provedeno s pomocí programového vybavení přístroje WinDCA 32v.2.04. Parametry měření, mezi něž patří rychlost klesání, resp. stoupání vzorku, maximální hloubka vnoření vzorku do kapaliny aj., byla vždy pro každé měření konstantní. Programové vybavení zařízení je schopno zachycovat vyvažující

sílu, resp. sílu přepočtenou na hmotnost s přesností  $10^{-9}$  kg. V průběhu celého měření je v reálném čase generována závislost hmotnosti vzorku na jeho dráze, která se vykresluje jako křivka v grafu. Podle průběhu měření je software schopen určit moment dotyku vzorku s kapalinou, od kterého se počítá hloubka ponoru. Pro ukázkou je na obr. 3.6 zaznamenán grafický průběh měření pro měřící kapalinu 1,3-butandiolu.

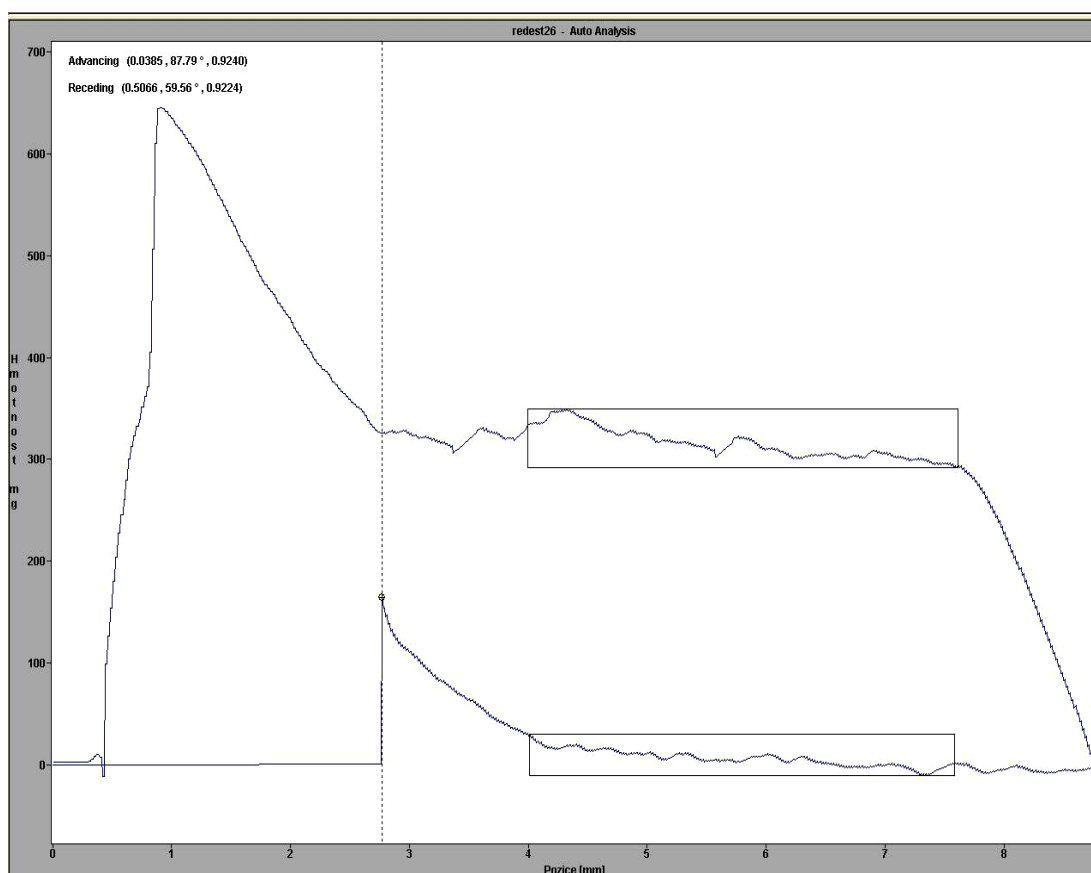


Obr. 3.6: Hmotnost vzorku, přepočtený z vyvažující síly, v závislosti na poloze vzorku v měřící kapalině 1,3-butandiol

Na obr. 3.6 jsou již z grafické závislosti hmotnosti vzorku na jeho pozici vypočteny oba kontaktní úhly, tj. první úhel (tzv. advancing) při klesání vzorku do kapaliny a druhý (tzv. receding) při zpětném stoupání. Lze si povšimnout, že obě křivky, resp. obdélníkové pole neleží ve stejné hmotnostní hladině, jelikož přístroj, který váží ponořený vzorek, snímá jinou hodnotu hmotnosti při klesání, než při zpětném stoupání. Tento jev se nazývá hystereze kontaktního úhlu. Příčiny hystereze se dělí mezi kinetické a termodynamické kategorie. Avšak všechny příčiny dosud nebyly plně popsány. V levém horním rohu obr. 3.6 jsou v závorkách vždy uvedeny výsledné hodnoty měření (zvětšené vpravo), zleva:  $\cos \theta$ , úhel smáčení  $\theta$  a regresní koeficient. Regresní koeficient slouží jako pravdivostní hodnota k vypočteným

výsledkům. Úhly smáčení jsou vypočteny z obdélníkových polí. Jejich velikost je nastavena programem, lze ji však předdefinovat i měnit. Druhý úhel (receding) je v tomto případě nulový. Neznamená to, že by 1,3-butandiol vůbec nesmáčel vzorek. Jelikož však má tato kapalina vysokou viskozitu a zároveň se pomalu odpařuje, ulpí kapalina na povrchu a při pohybu destičky zpět je kapalina v kádince v kontaktu pouze s filmem stejné kapaliny, který zůstal na povrchu.

Na dalším obr. 3.7 je záznam a výsledek měření, který byl máčen v redestilované vodě. Opět je zde vidět bod dotyku s kapalinou, obě pole počítající dynamické úhly i hystereze kontaktního úhlu.



Obr. 3.7: Výsledný graf změřeného vzorku pomocí H<sub>2</sub>O

Na obr. 3.6 a obr. 3.7 lze vidět hystereze křivky, avšak na obr. 3.7, kde měřící kapalina je redestilovaná voda, je tato větší. Je to zapříčiněno také vyšším rozdílem povrchových napětí mezi měřícími kapalinami a materiálem povrchu vzorku. Naopak u měření s kapalinou, která by tzv. dokonale smáčela povrch, by se hystereze blížila nule, resp. by žádná nenastala a výsledná hodnota kontaktního úhlu by byla rovna nule.

Na obr. 3.6 a obr. 3.7 také lze vidět výrazně odlišné hodnoty maximální hmotnosti vzorku, resp. vyvažovací síly. Tato odlišnost je opět zapříčiněna různým povrchovým napětí kapalin. V prvním případě u 1,3-butandiolu (viz obr. 3.6) hmotnost vzorku dosáhne maxima 540 mg, u redestilované vody (viz obr. 3.7) hmotnost vzorku dosahuje 650 mg. Při experimentálním měření s redestilovanou vodou se vytvoří vyšší oboustranný meniskus, než u 1,3-butandiolu, k jehož překonání je zapotřebí větší síla.

#### 3.4.3.1 Význam volby kapalin

Pro měření povrchového napětí dynamickou metodou vyvažování Wilhelmyho destičky je velmi důležitá volba kapalin, v nichž se vzorky smáčí. Velký vliv na přesnost měření má počet a charakter (příbuznost) měřících kapalin, v nichž je měření uskutečněno. Kapalina nesmí povrch vzorku žádným způsobem napadat, nesmí docházet k chemickým reakcím, bobtnání či jinému narušení obou fází. Také záleží na fyzikálních vlastnostech kapaliny, teplotě a tlaku při měření. Výběr kapalin v tomto případě byl omezen. Vzhledem k časovým nárokům měření povrchového napětí touto metodou, nesměly kapaliny na vzduchu oxidovat, tékat nebo jinak měnit své vlastnosti. Z výše uvedených podmínek byly pro měření vyloučeny kapaliny typu heptan a cyklohexanon (obsahující v chemickém složení benzenové jádro), neboť obě tyto kapaliny v kontaktu se vzorkem jejich povrch leptaly.

Z dosud provedené analýzy (viz kap. 3.4.2) plyne, že povrchové napětí měřených vzorků nepřesahuje hodnot  $38 \text{ mN.m}^{-1}$ . Z průběhu chování kapalin na pevném povrchu (viz kap. 2.5.2) je jasné, že povrchové napětí použitých kapalin musí být vyšší než ca  $37 \text{ mN.m}^{-1}$ , neboť by v opačném případě došlo k tzv. dokonalému smáčení, kdy kontaktní úhel je roven nule. Z předpokládané znalosti povrchového napětí vzorku, mohly být tedy vyloučeny také kapaliny s nižší hodnotou tohoto napětí (viz tab. 3.8).

K experimentálnímu stanovení povrchového napětí (s ohledem na výše uvedená omezení) bylo použito redestilované vody a 1,3-butandiolu s povrchovým napětím viz tab. 3.9. Obě tyto kapaliny byly voleny také tak, aby se jejich povrchová napětí značně lišila. Tato skutečnost při následném zpracování, metodou dle Zismana

(viz kap. 2.5.1.1), zvyšuje přesnost při prokládání regresní přímky v Zismanově grafu i výsledných hodnot povrchových napětí.

Tab. 3.8: Kapaliny s nižším povrchovým napětím než  $38 \text{ mN}\cdot\text{m}^{-1}$

kapalina	povrchové napětí [ $\text{mN}\cdot\text{m}^{-1}$ ]
benzylalkohol	35,7
cyklohexanol	33,5
1,2-propandiol	33,1
benzen	28,9
toluen	27,4
1-butanol	24,2
propylalkohol	21,4
heptan	20,4

Tab. 3.9: Použité měřicí kapaliny pro zjištění dynamického kontaktního úhlu

kapalina	povrchové napětí
destilovaná voda	72,6
1,3-butandiol	38,1

#### 3.4.3.2 Stanovení kontaktních úhlů

Dynamické kontaktní úhly byly stanoveny metodou vyvažování Wilhelmyho destičky způsobem, jež byl popsán výše. Pro každou skupinu vzorků vyrobených za různých podmínek bylo hodnoceno vždy pět zkušebních těles pro každou kapalinu a jejich průměrné výsledky jsou uvedeny v tab. 3.10 až tab. 3.11.

Tab. 3.10: Naměřené hodnoty kontaktních úhlů pomocí redestilované vody

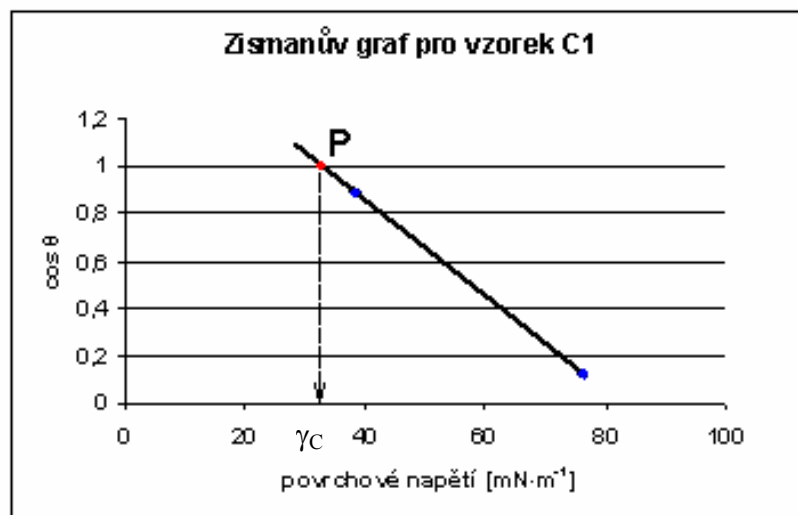
redestilovaná voda			
vzorek	$\theta$ [°]	směrodatná odchylka	$\cos \theta$
A	81,10	0,78	0,1546
B	82,45	0,30	0,1314
C	84,80	1,65	0,0904
D	83,81	0,82	0,1077
E	84,42	1,06	0,0972
F	87,75	0,29	0,0393
A'	84,76	1,69	0,0914
B'	83,60	0,41	0,1115
C'	86,15	1,27	0,0672
D'	86,48	0,37	0,0614
E'	84,33	1,60	0,0987
F'	85,58	1,77	0,0770
A''	85,22	0,89	0,0833
B''	85,58	2,26	0,0771
C''	86,75	0,38	0,0568
D''	87,26	0,15	0,0479
E''	85,85	0,16	0,0724
F''	83,92	0,18	0,1060

Tab. 3.11 Naměřené hodnoty kontaktních úhlů pomocí 1,3-butandiolu

1,3-butandiol			
vzorek	$\theta$ [°]	směrodatná odchylka	$\cos \theta$
A	34,43	0,96	0,8246
B	39,70	0,86	0,7694
C	30,06	2,35	0,8645
D	39,21	0,65	0,7748
E	37,43	3,02	0,7928
F	39,60	0,39	0,7706
A'	38,17	3,45	0,7842
B'	41,11	0,40	0,7534
C'	33,31	2,58	0,8290
D'	42,37	0,36	0,7388
E'	33,82	2,63	0,8281
F'	39,99	0,20	0,7662
A''	41,31	0,14	0,7512
B''	40,65	0,17	0,7588
C''	39,17	0,12	0,7753
D''	42,50	0,81	0,7372
E''	41,20	0,22	0,7525
F''	42,59	0,81	0,7361

#### 3.4.3.3 Stanovení povrchových napětí dle Zismana

Ze zjištěných dynamických kontaktních úhlů, resp. kosinů úhlů (viz tab. 3.10 až tab. 3.11) byla vždy pro každou dvojici vzorků sestrojena jejich lineárně extrapolovaná grafická závislost na povrchovém napětí kapalin použitých při stanovení kontaktních úhlů metodou vyvažování Wilhelmyho destičky (viz obr. 3.8) a v průsečíku P s přímkou  $\cos \theta = 1$  z osy x zjištěno povrchové napětí  $\gamma_c$ .



Obr. 3.8: Zismanův graf pro vzorek C1, vyrobený dle parametrů z tab. 3.7

Průměrné hodnoty povrchového (kritického) napětí zjištěné pro hodnocené vzorky v závislosti na technologických parametrech jsou uvedeny v tab. 3.12.

Tab. 3.12: Průměrné hodnoty povrchových napětí skupin vzorků

skupina vzorků	povrchové napětí [mN·m <sup>-1</sup> ]
A	28,13
B	24,28
C	32,63
D	25,22
E	27,23
F	26,16
A'	25,93
B'	23,24
C'	30,14
D'	23,91
E'	25,75
F'	25,18
A''	23,92
B''	23,20
C''	26,20
D''	23,56
E''	24,23
F''	22,11

### 3.5 Hodnocení přilnavosti laku

Hodnocení přilnavosti laku k povrchu vstřikovaných dílů je provedeno pro díly, resp. skupiny vstřikovaných vzorků, u nichž bylo zjištěno největšího rozdílu povrchového napětí v důsledku změny odpovídajícího technologického parametru. Jak bude zřejmé z kap. 4.1, bylo této skutečnosti dosaženo při změně doby chlazení výstřiku z 15s na 30s a teplotě temperačního média 50°C (viz obr. 4.7).

Na vstřikované zkušební tělesa byl před vlastním testem nanesen lak, přičemž jeho nanášení bylo shodné s parametry při nanášení laku na díly PC/ABS ve firmě Cadance Innovation k.s., které vzhledem know-how firmy zde nejsou uváděny. Po nanesení laku a jeho vyzrání byla hodnocena jeho přilnavost mřížkovou metodou (viz kap. 2.6.3), kdy se normovaným nožem na povrch vzorků vytvořila mřížka dle DIN EN ISO 2409. Následně byla na mřížky vzorů v dané skupině přilepena samolepící páska s normovanou adhezí a po jejím odtržení pod úhlem 60° bylo provedeno vizuální vyhodnocení zkoušky, které je provedeno v kap. 4.2.



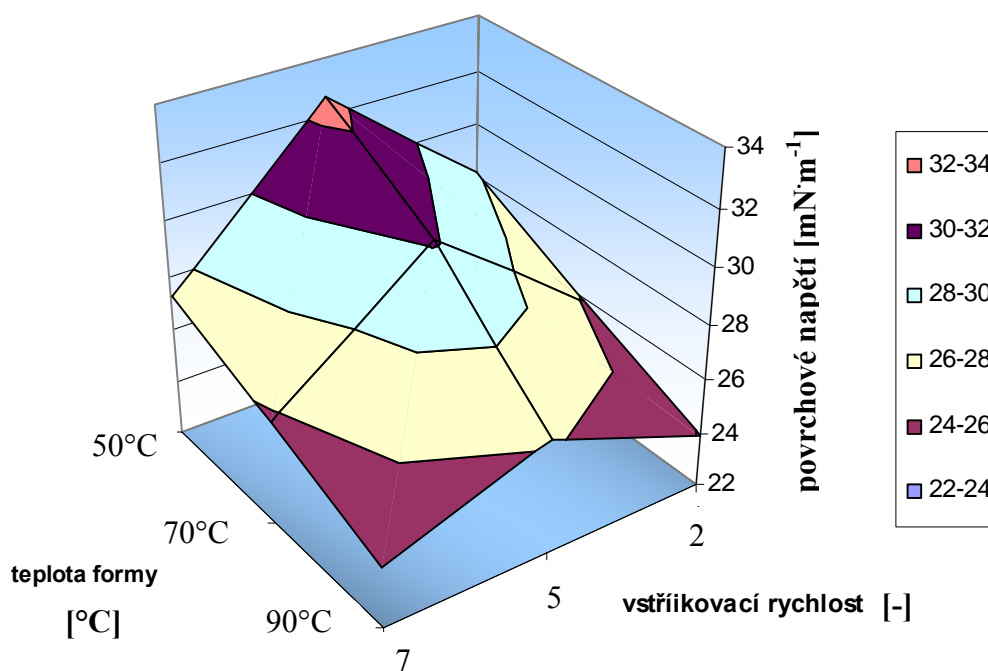
## 4. VYHODNOCENÍ VÝSLEDKŮ A JEJICH DISKUSE

Vyhodnocení vlivu povrchového napětí na technologických parametrech výstřiků z materiálu PC/ABS (PULSE A35-105) a jejich diskuse je pro názornost rozdělena v dílčích kapitolách 4.1.1 až 4.1.3. Hodnocení výsledků zkoušky přilnavosti laku a jejich diskuse na vybrané zkoušené vzorky je popsáno v kap. 4.2.

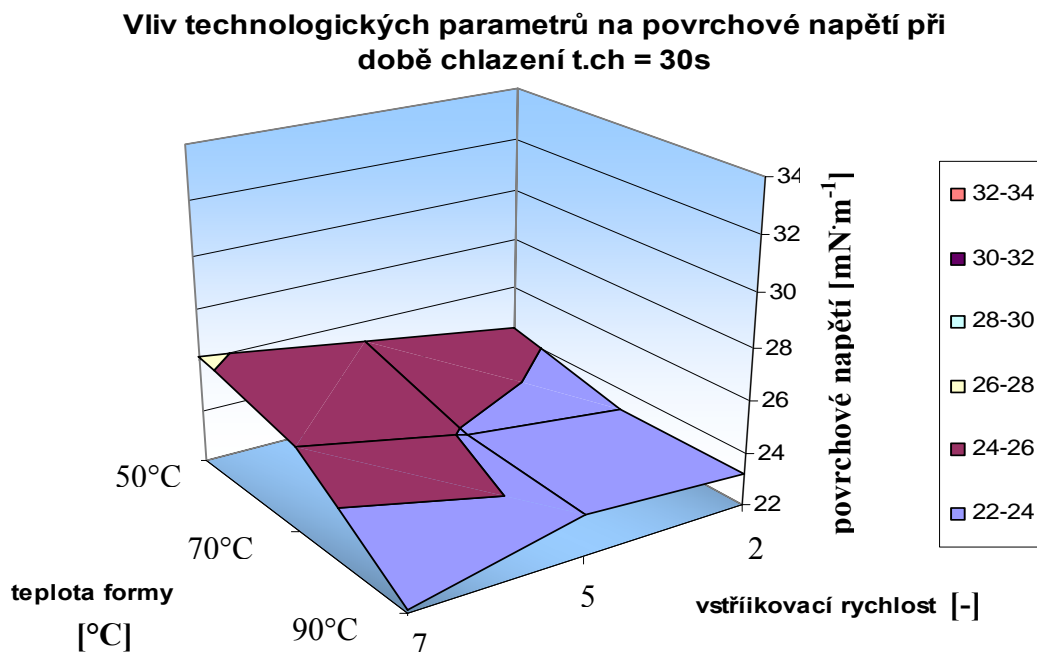
### 4.1 Vyhodnocení povrchového napětí

Zjištěná povrchová napětí výstřiků v závislosti na technologických parametrech vstřikování, stanovená extrapolační metodou dle Zismana z kontaktních úhlů smáčení redestilované vody a 1,3-butandiolu na jejich povrchu, jsou graficky vyjádřena na obr. 4.1, resp. obr. 4.2 při použité době chlazení  $t_{ch} = 15s$ , resp.  $t_{ch} = 30s$  a jejich dílčí závislosti na obr. 4.3 až obr. 4.9

**Vliv technologických parametrů na povrchové napětí při době chlazení  $t_{ch} = 15s$**



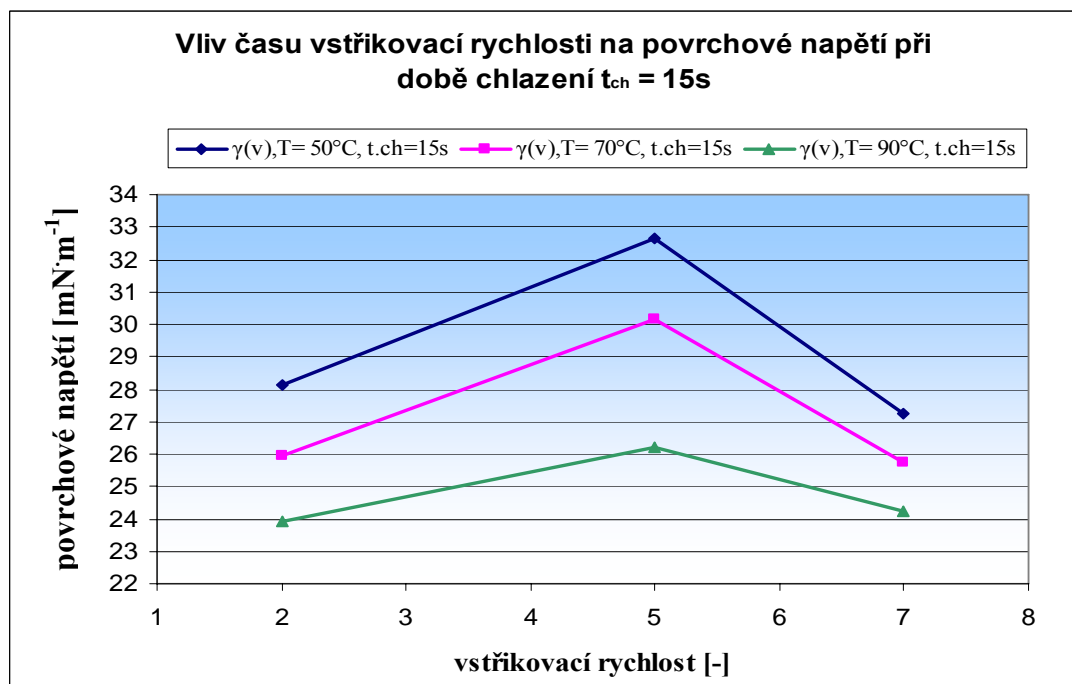
Obr. 4.1: Vliv technologických parametrů na povrchové napětí výstřiku při době chlazení  $t_{ch} = 15s$



Obr. 4.2: Vliv technologických parametrů na povrchové napětí výstřiku při době chlazení  $t_{ch} = 30s$

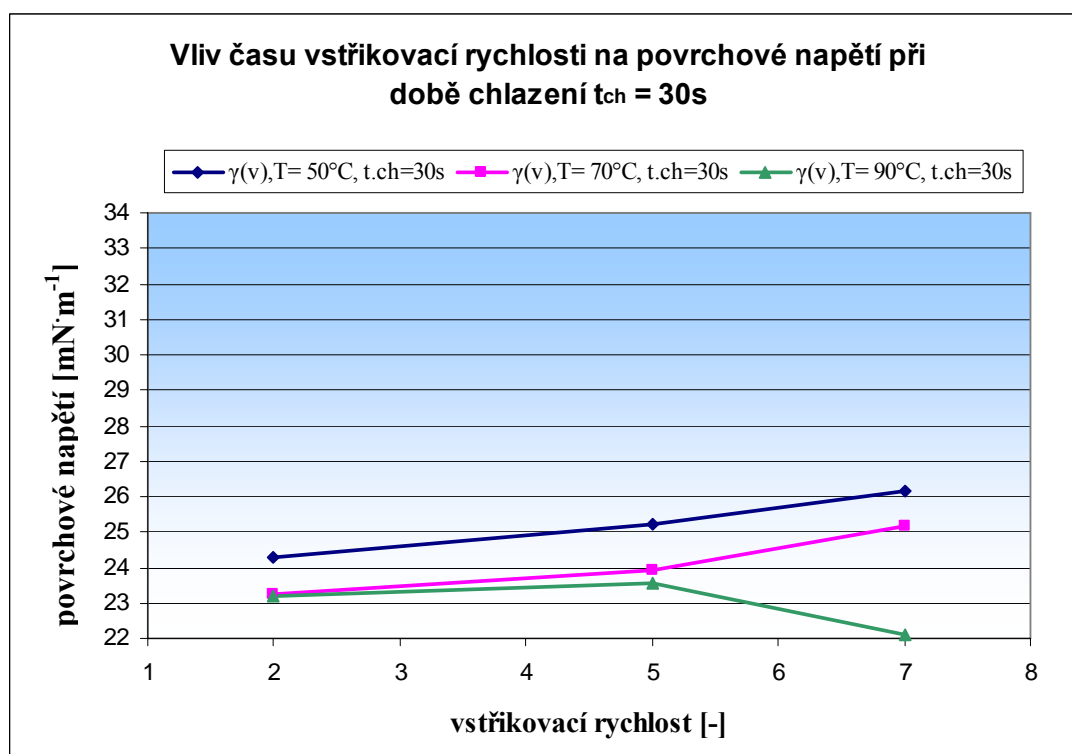
#### 4.1.1 Vyhodnocení povrchového napětí v závislosti na vstříkovací rychlosti

Grafická závislost povrchového napětí výstřiku na vstříkovací rychlosti, při době chlazení (po plastikaci) 15s je uvedena na obr. 4.3, pro dobu chlazení 30s na obr. 4.4.



Obr. 4.3: Vliv času vstříkovací rychlosti na povrchové napětí při různých teplotách chlazení formy a konstantním času chlazení  $t_{ch} = 15s$

Z obr. 4.3 lze konstatovat, že u výstřiků, jejichž doba chlazení po plastikaci odpovídá 15s, zvýšením vstřikovací rychlosti (7 na 5) dochází k nárůstu povrchového napětí výstřiku, avšak při dalším zvýšení rychlosti vstřikování tyto hodnoty klesají zpět na hodnoty odpovídající nejmenší rychlosti vstřikování nastavené v experimentu. Nejvyšších změn povrchového napětí ( $4 \text{ mN}\cdot\text{m}^{-1}$  až  $4,5 \text{ mN}\cdot\text{m}^{-1}$ ) při změně rychlosti 7 na 5, resp. 5 na 2 je dosaženo při teplotě temperačního média  $50^\circ\text{C}$  a  $70^\circ\text{C}$ , zatímco v případě vyšší teploty temperace  $90^\circ\text{C}$  dosahuje změna povrchového napětí, při výše uvedených změnách rychlosti,  $2 \text{ mN}\cdot\text{m}^{-1}$ .



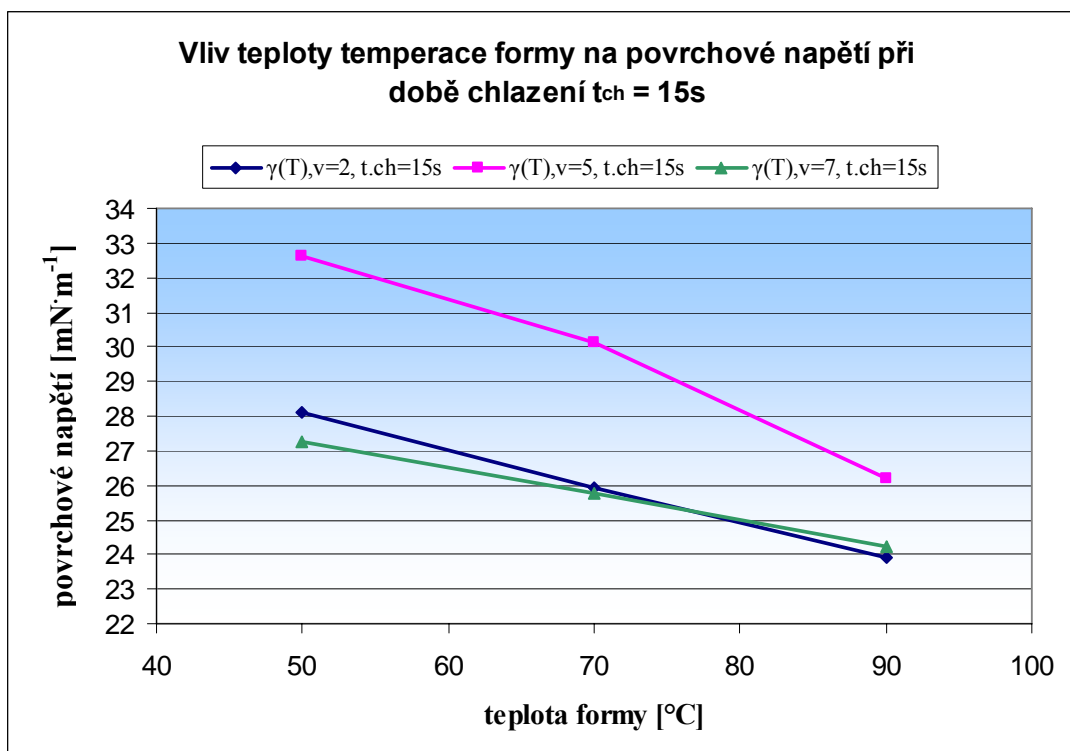
Obr. 4.4: Vliv času vstřikovací rychlosti na povrchové napětí při různých teplotách chlazení formy a konstantním času chlazení  $t_{\text{ch}} = 30\text{s}$

Výše uvedená grafická závislost (viz obr. 4.4) vstřikovací rychlosti na povrchovém napětí výrobku při konstantní hodnotě nastavené doby chlazení (po plastikaci)  $t_{\text{ch}} = 30\text{s}$ , ukazuje, že při snížení použité vstřikovací rychlosti 2 na 5, došlo k mírnému zvýšení povrchové energie, jejíž změna nepřekročila hodnotu  $1 \text{ mN}\cdot\text{m}^{-1}$  v celém rozmezí temperačních teplot. Při opětovném snížení vstřikovací rychlosti na hodnotu 7, povrchové napětí výstřiků opět stoupá. Ovšem k tomuto jevu dochází pouze při teplotách temperačního média  $50^\circ\text{C}$  resp.  $70^\circ\text{C}$ . Velikost této

změny odpovídá hodnotě  $1 \text{ mN}\cdot\text{m}^{-1}$  resp.  $1,5 \text{ mN}\cdot\text{m}^{-1}$ . Při teplotě temperačního média  $90^\circ\text{C}$  a snížením vstřikovací rychlosti zmíněným způsobem klesá na nejnižší hodnotu z naměřených povrchových napětí a rozdíl činí  $1,5 \text{ mN}\cdot\text{m}^{-1}$ .

#### 4.1.2 Vyhodnocení povrchového napětí v závislosti na teplotě formy

Na obr. 4.5 resp. obr. 4.6 jsou zobrazeny grafické závislosti zvolených teplot temperačního média na povrchové napětí plastových výstřiků při době chlazení  $t_{\text{ch}} = 15\text{s}$  resp.  $t_{\text{ch}} = 30\text{s}$ .

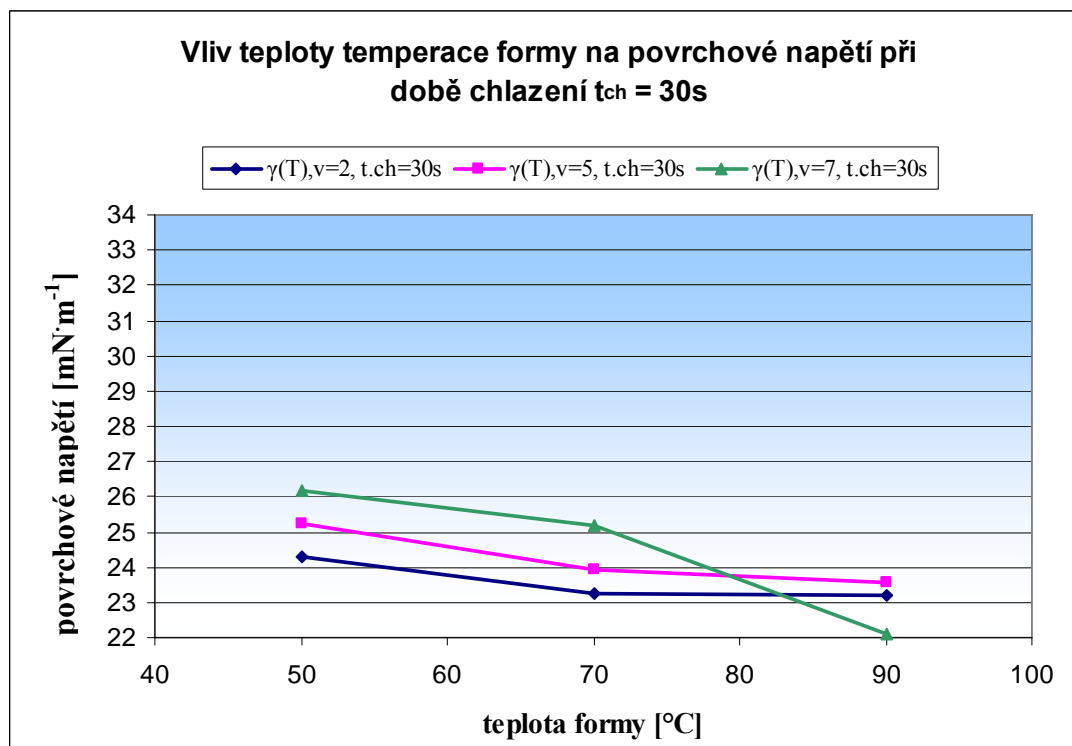


Obr. 4.5: Vliv teploty chlazení formy na povrchové napětí při různých rychlostech vstřikování a konstantním času chlazení  $t_{\text{ch}} = 15\text{s}$

Z obr. 4.5 lze hodnotit grafické závislosti vlivu teploty temperace formy na povrchové napětí výstřiku, jenž znázorňují křivky rychlosti vstřikování v rozmezí temperačních teplot  $50^\circ\text{C}$  až  $90^\circ\text{C}$ . Při zvyšování teplot temperačního média z  $50^\circ\text{C}$  na  $70^\circ\text{C}$ , povrchové napětí klesá u všech volených rychlostí vstřikování 2, 5 a 7, kdy velikost změny povrchového napětí činí  $2 \text{ mN}\cdot\text{m}^{-1}$ ,  $2,5 \text{ mN}\cdot\text{m}^{-1}$  a  $1,5 \text{ mN}\cdot\text{m}^{-1}$ . Při následném zvýšení teploty temperace ( $90^\circ\text{C}$ ), povrchová napětí opětovně klesají a rozdíly jejich hodnot u vstřikovacích rychlostí 2 a 7 odpovídají hodnotám snížení předešlého ( $2 \text{ mN}\cdot\text{m}^{-1}$ ,  $2,5 \text{ mN}\cdot\text{m}^{-1}$ ). Hodnota difference povrchového napětí, při rychlosti vstřikování 5, činí  $5 \text{ mN}\cdot\text{m}^{-1}$ . Je tedy

zřejmé, že grafické závislosti vstřikovacích rychlostí 2 a 7, jsou s rostoucí teplotou temperace lineárně klesající. Hodnoty povrchových napětí u vstřikovací rychlosti 5 nevykazují čistě lineární pokles, jakožto u obou předešlých rychlostí (2, 7) a teploty temperačního média 90°C.

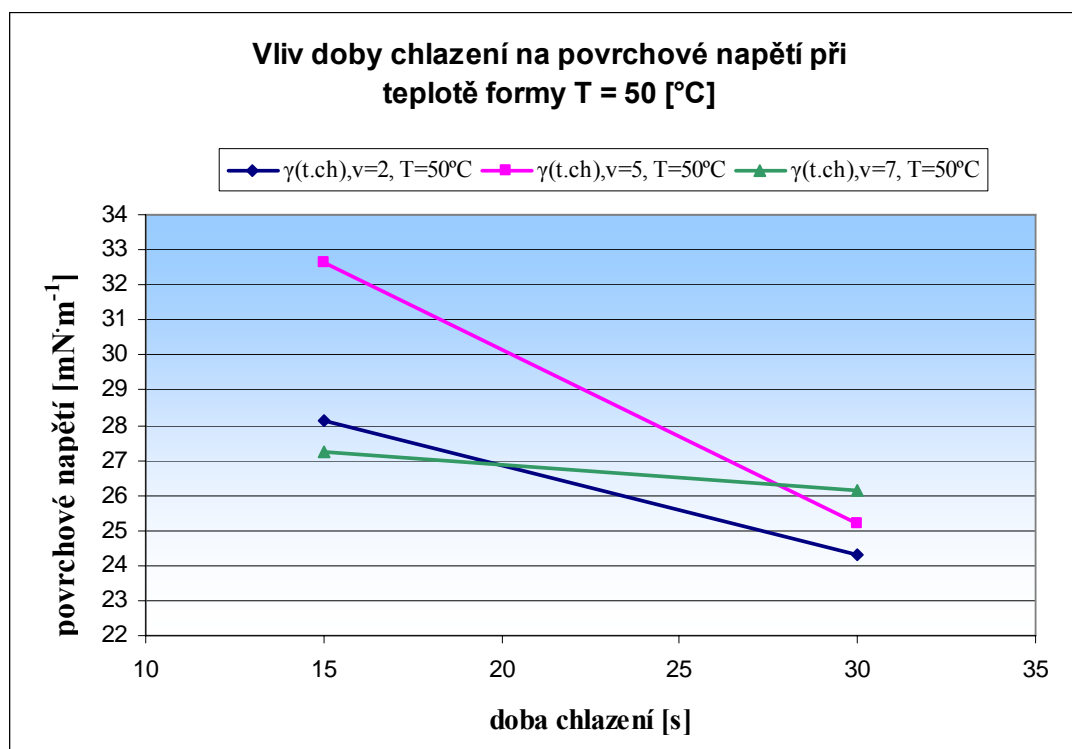
Obdobně jako na obr. 4.5, grafická závislost na obr. 4.6 znázorňuje vliv teploty temperace formy na povrchové napětí ovšem při době chlazení  $t_{ch} = 30s$ .



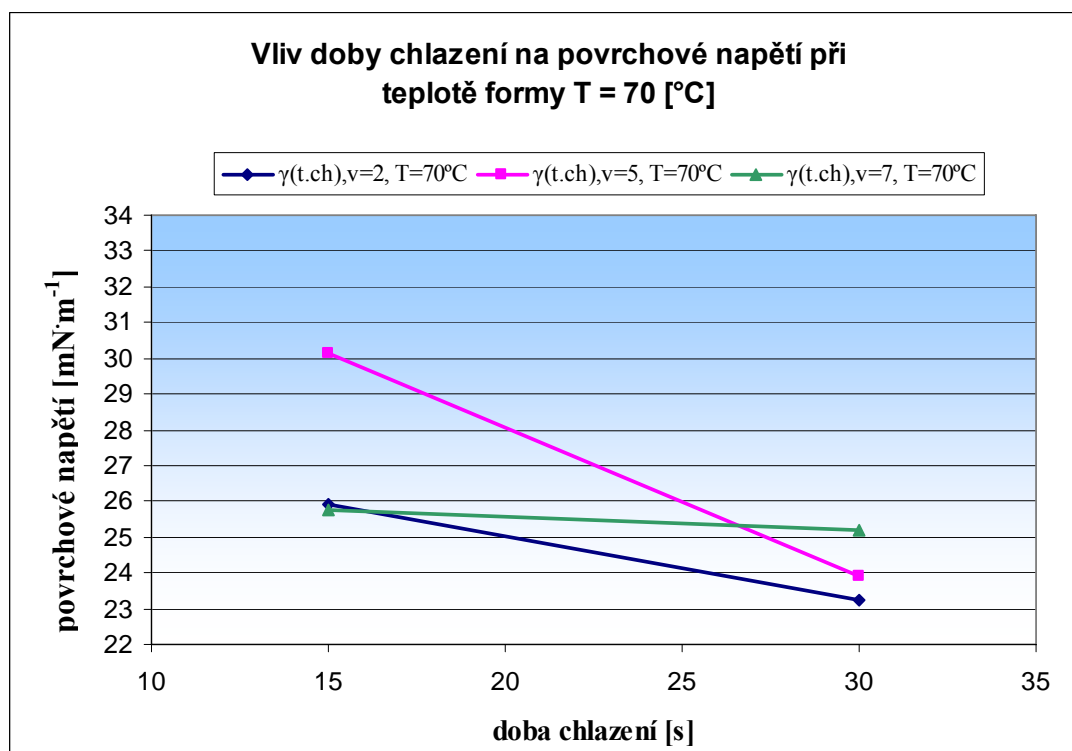
Obr. 4.6: Vliv teploty chlazení formy na povrchové napětí při různých rychlostech vstřikování a konstantním času chlazení  $t_{ch} = 30s$

Z vyobrazených závislostí, lze pozorovat klesající tendenci povrchových napětí u uvedeného konstantního technologického parametru  $t_{ch}$ . Zvýšením teploty temperace z 50°C na teplotu 70°C, dochází ke snížení povrchového napětí při rychlostech vstřikování 2, 5 i 7. V těchto případech udávaná změna poklesu povrchového napětí odpovídá velikosti 1 mN·m<sup>-1</sup>. Je-li teplota temperačního média dále zvýšena na 90°C, hodnoty povrchových napětí se u použitých rychlostí vstřikování 2 resp. 5 téměř neliší. Rozdíl jejich hodnot se pohybuje v řádu 0,1 mN·m<sup>-1</sup>. U téže teploty temperačního média (90°C) a v experimentu použité nejnižší hodnoty vstřikovací rychlosti 7, povrchové napětí výstřiku klesá k jeho nejnižší hodnotě 22,11 mN·m<sup>-1</sup>, přičemž velikost změny hodnoty povrchového napětí číselně činí 3 mN·m<sup>-1</sup>, oproti hodnotě povrchového napětí při vstřikovací rychlosti 2.

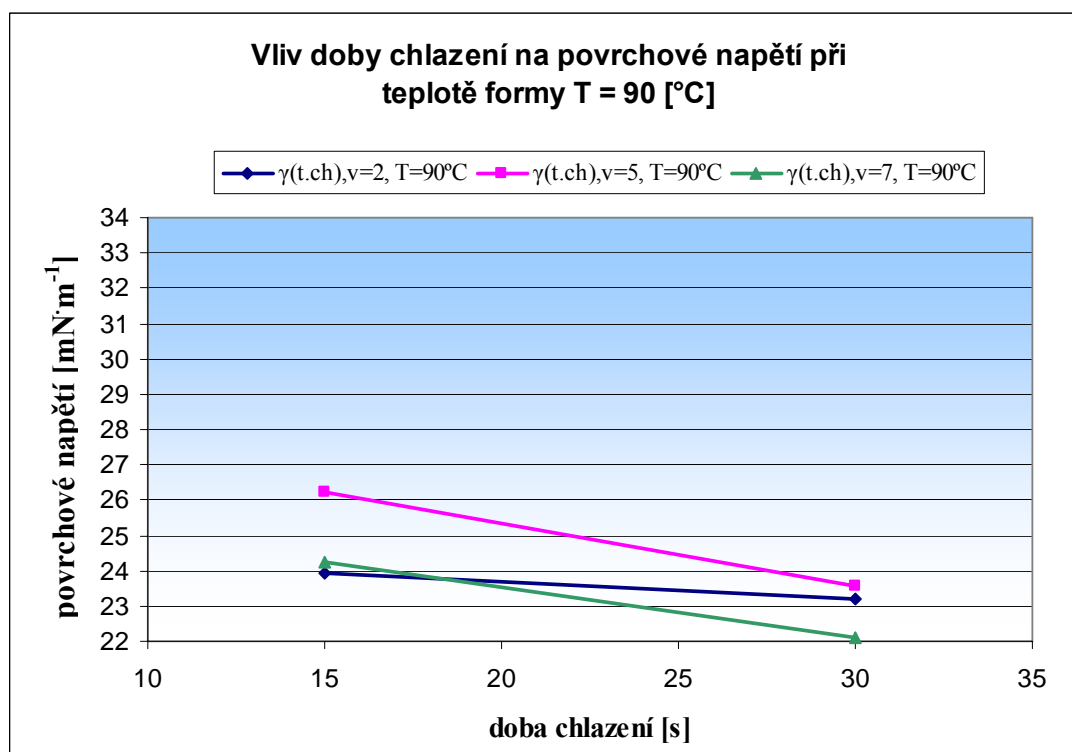
## 4.1.1 Vyhodnocení povrchového napětí v závislosti na době chlazení



Obr. 4.7: Vliv doby chlazení ve formě na povrchové napětí při různých rychlostech vstřikování a konstantní teplotě formy  $T=50\text{ }^{\circ}\text{C}$



Obr. 4.8: Vliv doby chlazení ve formě na povrchové napětí při různých rychlostech vstřikování a konstantní teplotě formy  $T=70\text{ }^{\circ}\text{C}$

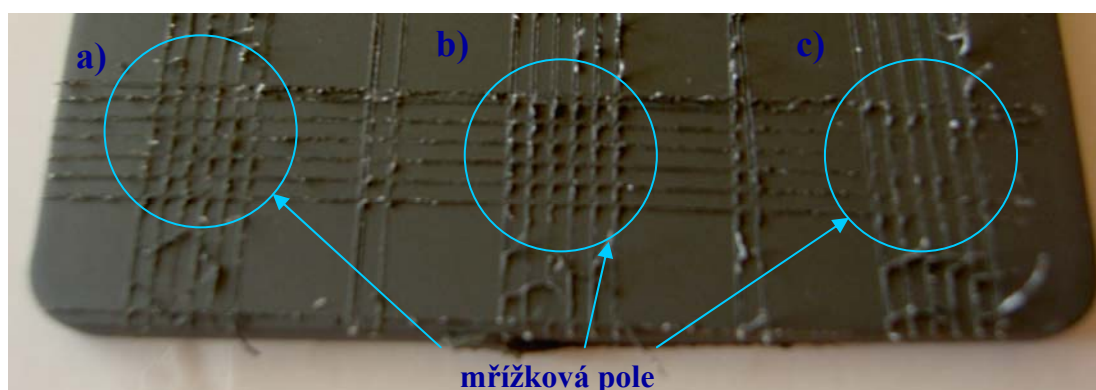


Obr. 4.9: Vliv doby chlazení ve formě na povrchové napětí při různých rychlostech vstřikování a konstantní teplotě formy  $T=90\text{ }^{\circ}\text{C}$

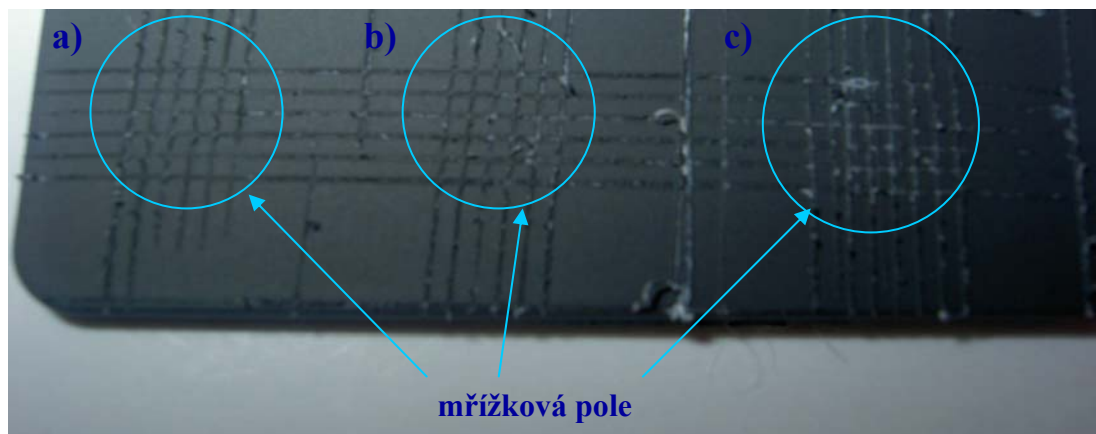
Graficky zpracované závislosti hodnot doby chlazení (po ukončení plastikaci) a povrchového napětí výstřiku, při teplotách temperačního media  $50^{\circ}\text{C}$ ,  $70^{\circ}\text{C}$  a  $90^{\circ}\text{C}$ , jsou uvedeny na obr. 4.7 až obr. 4.9. V mezích rozsahu použitých temperačních teplot ( $50^{\circ}\text{C}$ ,  $70^{\circ}\text{C}$  a  $90^{\circ}\text{C}$ ), je patrná klesající tendence povrchových napětí v důsledku delších dob chlazení. Zmiňovaná rychlost vstřikování 5 ve všech případech teplot temperačního media, vykazuje vždy nižší hodnotu povrchového napětí s prodlužující se dobou chlazení a vždy dosahuje nejvyšší difference hodnoty povrchového napětí, jmenovitě  $6\text{ mN}\cdot\text{m}^{-1}$  při teplotě  $70^{\circ}\text{C}$ , resp.  $2,5\text{ mN}\cdot\text{m}^{-1}$  při teplotě  $90^{\circ}\text{C}$ . K nejvyššímu rozdílu hodnot povrchového napětí dochází změnou doby chlazení (z 15s na 30s) při teplotě temperace  $50^{\circ}\text{C}$  a použité vstřikovací rychlosti 5 (viz obr. 4.7). Velikost změny povrchového napětí v tomto případě koresponduje s hodnotou  $7,5\text{ mN}\cdot\text{m}^{-1}$ , jež odpovídá nejvyššímu rozdílu jednotlivých povrchových napětí, k němuž dochází prodloužením doby chlazení.

## 4.2 Vyhodnocení přilnavosti laku

Podle zmíněné skutečnosti uvedené v kap. 3.5, pro vyhodnocení zkoušky přilnavosti laku zkušebních těles v závislosti na povrchovém napětí, byly vybrány vzorky, resp. skupiny vzorků, u nichž se projevila nejvyšší odlišnost jejich povrchového napětí v důsledku změny odpovídajícího technologického parametru. Podle kvality mřížkových polí, zvýrazněných modrou kružnicí (viz obr. 4.10, obr. 4.11), na reprezentativních příkladech vstřikovaných a lakovaných vzorků, lze usuzovat chování přilnavosti laku k povrchu materiálu PC/ABS PULSE A35-105.



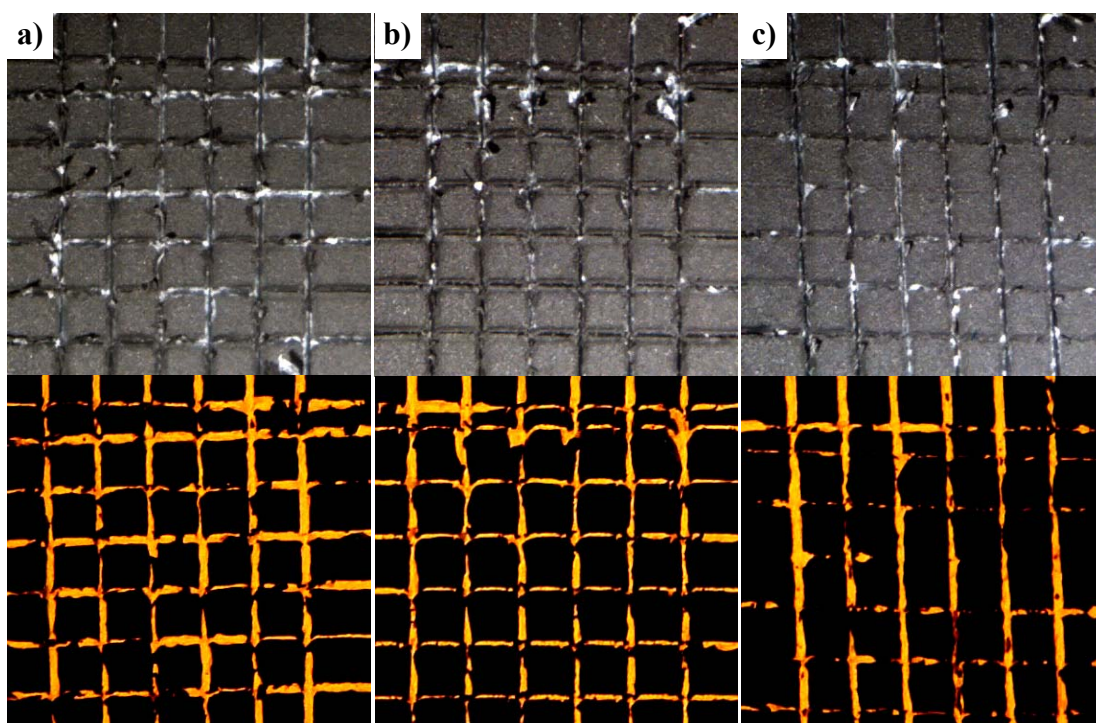
Obr. 4.10: Mřížková metoda aplikovaná na povrch vzorku skupiny C



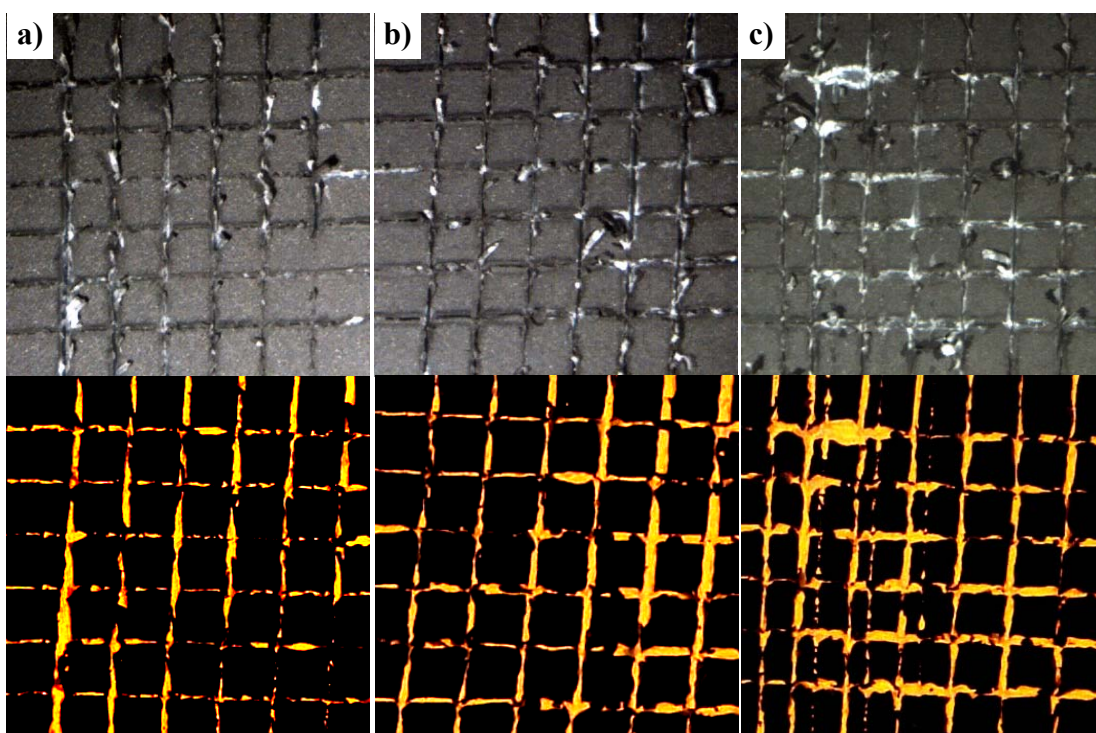
Obr. 4.11: Mřížková metoda aplikovaná na povrch vzorku skupiny D

Hodnocení mřížkové analýzy je provedeno dle normy vizuálním porovnáním a přiřazení ke stupni poškození znázorněného v normě DIN EN ISO 2409, nebo také (viz tab. 2.5). Pro vyhodnocení této metody byly v pětinasobném zvětšení na CCD digitální kameře zhotoveny detaily mřížek, vytvořené normovaným vrubovacím nožem. Na těchto detailech (viz obr. 4.12, viz obr. 4.13) lze pozorovat a hodnotit poškození laku na specifických místech dílčích čtverců.





Obr. 4.12: Detail mřížkového pole povrchu (nasvíceného / podsvíceného) vzorku skupiny C



Obr. 4.13: Detail mřížkového pole povrchu (nasvíceného / podsvíceného) vzorku skupiny D

Detaily poškození lakované vrstvy mřížkových polí u vzorků, vykazujících největší pokles povrchového napětí vlivem změny technologického parametru vstřikování (skupina C a D) lze pozorovat na obr. 4.12 *a,b,c* a obr. 4.13 *a,b,c*. Po zhotovení mřížky a odlepení pásky s normovanou adhezní silou, lze hodnotit vzorky porovnávací metodou dle normy DIN EN ISO 2409. Výsledky hodnocení jsou uvedené v tab. 4.1.

Tab. 4.1: Hodnocení kvality přilnavosti  
dle normy DIN EN ISO 2409

obr. č.	Stupeň poškození dle normy
4.12a	2
4.12b	2
4.12c	2
4.13a	2
4.13c	2
4.13c	3

Na obr. 4.12 *a,b,c* a taktéž na obr. 4.13 *a,b* odpovídají stupni poškození laku č. 2, což vizuálně značí, že na průsečících linií jsou malé úlomky laku a odebraná plocha laku činí ca 5%.

Vzorek na obr. 4.13. *c* vykazuje nejvyšší poškození lakované vrstvy z hodnocených vzorků, blíží se stupni č. 3, což odpovídá odtržení nátěru na okrajích řezných linií, mezi nimi i na průsečících a odebraná plocha laku činí ca 15%.

Poz: při hodnocení kvality nanesení lakované vrstvy dle normy DIN EN ISO 2409 záleží u zařazování vzorku do skupin poškození značnou měrou na subjektivním pohledu osoby, zkoušku provádějící.

## 5 ZÁVĚR

V současnosti je, nejen v automobilovém průmyslu, kladen při výrobě polymerních dílů vysoký důraz na jejich vysokou kvalitu, jež lze hodnotit z mnoha aspektů. Jedno z těchto hledisek spočívá v odlišnosti plastového výrobku a jeho upoutání pozornosti budoucího zákazníka nebo ochraně a prodloužení jeho životnosti. K pomoci této skutečnosti se na plastové díly, obvykle vyráběné technologií vstřikování, nanáší lak, který nemá pouze estetický význam, nýbrž slouží jako povrchová úprava k rozšíření použitelnosti polymerních dílů za podmínek pro ně nepříznivých.

V této diplomové práci, ve spolupráci s firmou Cadence Innovation k.s., byl zkoumán vliv technologických podmínek procesu vstřikování na povrchové napětí výstřiku a dále byla hodnocena přilnavost naneseného laku. K naměření hodnot pro tuto studii, zabývající se uvedenou problematikou, bylo použito vzorků, vyrobených z kopolymeru PC/ABS PULSE A35-105.

První varianta k naměření hodnot povrchového napětí vstřikovaných dílů byla zvolena z důvodu dostupnosti, metoda obrazové analýzy. Tato metoda patří k časově nenáročným, lze u této metody využít širokou škálu měřících kapalin o různém povrchovém napětí, jelikož doba vzájemného dotyku polymerním podkladem je v řádu sekund a také umožňuje měřit povrchové napětí po celé ploše plastového dílu. Avšak u této metody nemohly být zaručeny stejné podmínky měření z důvodu problematického nanesení měřící kapaliny kapátkem na zkoumanou plochu. Proto se od této metody upustilo a zvolila se metoda alternativní a to - metoda vyvažování Wilhelmyho destičky.

Výsledkem metody vyvažování Wilhelmyho destičky, prováděné na přístroji DCA fy Cahn, je hodnota kontaktního úhlu na rozhraní pevné fáze a kapaliny, což je reciprokou veličinou k hodnotě výsledného povrchového napětí pevné fáze resp. vzorku a kapaliny a lze ji analyticky vyjádřit pomocí Zismanovy extrapolační metody. Ačkoli je tato metoda měření povrchového napětí časově náročná, limitována výběrem měřících kapalin, geometrií a počtem vzorků, se pro spolehlivost výsledků v experimentálním měření této diplomové práce osvědčila.

Z grafických závislostí lze sledovat vliv teploty temperačního média na povrchové napětí vstřikovaných vzorků.. Vyšší teplota stěny dutiny vstřikovací formy obecně pozitivně ovlivňuje mechanické vlastnosti výstřiku, nicméně v této práci sledované povrchové napětí s rostoucí teplotou klesá což má dále za následek negativní vliv na přilnavost laku k povrchu polymerního podkladu. Tato provázanost povrchového napětí a přilnavosti kapalně povrchové vrstvy je podložena řešerší v teoretické části této diplomové práce.

Dalším zkoumaným technologickým parametrem, který taktéž výrazně ovlivňuje kvalitu výstřiku, je doba setrvání výrobku v dutině formy. Závislost změny povrchového napětí je v tomto případě obdobná resp. klesající, jakožto u předešlého technologického parametru, teploty temperačního média. Lze tedy konstatovat, že prodloužením doby chlazení se povrchové napětí snižuje.

Nejednoznačně se jeví závislost vstřikovací rychlosti, na průběh povrchového napětí. Výrobky použité pro experimentální měření byly zhotoveny za dvou rozdílných dob chlazení. V obou případech grafických znázornění (pro  $t_{ch} = 15$  s,  $t_{ch} = 30$  s) se vyskytla maxima povrchových napětí u střední vstřikovací rychlosti (z tří měřených). Pouze v případě delší doby chlazení ( $t_{ch} = 30$ s) se vyskytly dvě odlišné hodnoty povrchového napětí, neodpovídající předpokladu, který vychází z předcházejících souvislostí. Jedná se o hodnoty při době chlazení  $t_{ch} = 30$  s a teplotách formy  $50^{\circ}\text{C}$  a  $70^{\circ}\text{C}$ .

Poslední kapitoly experimentu této práce se zabývaly hodnocením kvality přilnavostí laku na vybrané skupiny vzorků, vykazující největší pokles povrchového napětí vlivem změny technologického parametru vstřikování. Vyšší povrchové napětí pevné fáze, v tomto případě polymerního materiálu, napomáhá lepší adhezi v kontaktním rozhraní kapaliny a pevné fáze. Opačný předpoklad, menších hodnot adheze laku v závislosti na nižším povrchovém napětí se potvrdil, což je podloženo výsledky zkoušek přilnavosti laku (mřížková metoda DIN EN ISO 2409).

Maximální stupeň poškození, jehož určení záleží převážně na subjektivním posouzení, dosáhl stupně č. 3. Tento test byl proveden a předběžně vyhodnocen v zkušebně fy Cadence Innovation k.s. s výsledkem, že adheze laku je vyhovující u vzorku vyrobeného při nepříznivých technologických podmínkách pro materiál PC/ABS PULSE A35-105.

Potíže s přilnavostí neboli adhezí laků a barev, jsou na plastových dílech všeobecně známy, přesto možným příčinám není věnována dostatečná pozornost, což by mohlo vést k možnosti vynechání přípravných operací (např. tepelné zpracování povrchu polymeru). Tato diplomová práce slouží jako prvotní studie k budoucímu prohloubení poznatků v tomto směru. Vypracovaná studie by měla přispět k pozitivnímu ovlivnění povrchového napětí v závislosti na technologických parametrech vstřikování a tím ke zlepšení kvality přilnavosti laku na povrchu polymerních materiálů zpracovávaných technologií vstřikování.

## 6 SEZNAM POUŽITÉ LITERATURY

- [1] JAMBRICH,M. – PIKLER,A. – DIAČÍK,I.: *Fyzika vláken*, Alfa Praha, 1985
- [2] VOJTĚCHOVSKÁ, J. – KVÍTEK, L.: *Surface energy – effects of physical and chemical surface properties*, In: Acta Universitatis Palackianae Olomouensis facultas rerum naturalium, Chemica 44, říjen 2005, UPOL Olomouc, s. 25–48, ISSN 0232-0061
- [3] [online]. 2007-03-12 [cit. 2007-03-13]. Dostupné v mediální databázi ARTEMIS < <http://artemis.osu.cz/molfs/Molekjev.doc> >
- [4] [online]. 2007-02-10 [cit. 2007-02-11]. Dostupné v mediální databázi Objective Source E-Learning  
< <http://www.osel.cz/index.php?clanek=1221&zn=5&otestovano=1> >
- [5] MALINOVSKÁ,H.: Studium povrchu uhlíkových kompozitů pro bioaplikace, TU v Liberci, DP, 2003
- [6] DORUŠÁKOVÁ,M.: Studium smáčivosti kevlaru, TU v Liberci, DP, 2002
- [7] [online]. 2007-02-15 [cit. 2007-02-16]. Dostupné v mediální databázi VSCHT < <http://www.vscht.cz/uchi/michani/flotace/smaciv.htm> >
- [8] GOLDSCHNIDT,A. – STREITBERGER,H.J.: *BASF – Handbuch Lackiertechnik*, Primedia Hannover, 2002
- [9] JANÁKOVÁ,M.: Vzlínání kapalin ve vlákenných systémech, TU v Liberci, DP, 1996
- [10] VLKOVÁ,L.: Studium pohybu kapaliny ve vlákenných soustavách, TU v Liberci, DP, 1994
- [11] BLAŽEJ, A. A KOL.: *Speciálně chemické úpravy textilií*, Alfa Bratislava, 1980
- [12] LUKÁŠ,D.: Teorie netkaných textilií, TU v Liberci ,2001
- [13] [online]. 2007-02-10 [cit. 2007-02-11]. Dostupné v mediální databázi VSCHT < <http://vydavatelstvi.vscht.cz> >
- [14] zápis konzultace s RNDr. Liborem Kvítkem, CSc., Univerzita Palackého v Olomouci
- [15] CIGÁROVÁ,B.: Příprava anorganicko-organických vrstev metodou sol-gel, TU v Liberci, DP, 2006
- [16] zápis konzultace s Ing. Michalem Komárkem, Technická univerzita v Liberci

- [17] manuál k softwaru TermoCAHN, Advantage: DCA Analysis software
- [18] KREVELEN: Properties of Polymers, Elsevier, 1976
- [19] manuál k sadě měřících kapalin Arcotest
- [20] DIN 50 017
- [21] PV 1503
- [22] DIN EN ISO 2409
- [23] materiálový list PC/ABS PULSE A35-105, dostupný na WWW:  
< [http://www.dow.com/PublishedLiterature/dh\\_003d/09002f138003da27.pdf](http://www.dow.com/PublishedLiterature/dh_003d/09002f138003da27.pdf?filepath=automotive/pdfs/noreg/301-00530.pdf&fromPage=GetDoc)  
?filepath=automotive/pdfs/noreg/301-00530.pdf&fromPage=GetDoc >
- [24] BĚHÁLEK, L.: Teorie zpracování nekovových materiálů, výukový text  
(nepublikováno)
- [25] KREBS, J.: Teorie a technologie zpracování plastů, VŠ strojní  
a textilní v Liberci, 1981

### **Prohlášení**

Byl jsem seznámen s tím, že na mou diplomovou práci se plně vztahuje zákon č. 121/2000 Sb. o právu autorském, zejména § 60 - školní dílo.

Beru na vědomí, že Technická univerzita v Liberci (TUL) nezasahuje do mých autorských práv užitím mé diplomové práce pro vnitřní potřebu TUL.

Užiji-li diplomovou práci nebo poskytnu-li licenci k jejímu využití, jsem si vědom povinnosti informovat o této skutečnosti TUL; v tomto případě má TUL právo ode mne požadovat úhradu nákladů, které vynaložila na vytvoření díla, až do jejich skutečné výše.

Diplomovou práci jsem vypracoval samostatně s použitím uvedené literatury a na základě konzultací s vedoucím diplomové práce a konzultantem.

Datum: 25.5.2007

Podpis



### **Declaration**

I have been notified of the fact that Copyright Act No. 121/2000 Coll. applies to my thesis in full, in particular Section 60, School Work.

I am fully aware that the Technical University of Liberec is not interfering in my copyright by using my thesis for the internal purposes of TUL.

If I use my thesis or grant a licence for its use, I am aware of the fact that I must inform TUL of this fact; in this case TUL has the right to seek that I pay the expenses invested in the creation of my thesis to the full amount.

I compiled the thesis on my own with the use of the acknowledged sources and on the basis of consultation with the head of the thesis and a consultant.

Date: 25.5.2007

Signature